

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO  
INSTITUTO DE FÍSICA DE SÃO CARLOS  
INSTITUTO DE QUÍMICA DE SÃO CARLOS  
ESCOLA DE ENGENHARIA DE SÃO CARLOS

Estudo dos efeitos fotoinduzidos por Raio-X em filmes vítreos do sistema  
 $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$  dopados com CuO.

DILLEYS FERREIRA DA SILVA

São Carlos

2009

# **Livros Grátis**

<http://www.livrosgratis.com.br>

Milhares de livros grátis para download.



DILLEYS FERREIRA DA SILVA

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação Interunidades em Ciência e Engenharia de Materiais, da Universidade de São Paulo, para a obtenção do título de Mestre em Ciência e Engenharia dos Materiais.

Área de Concentração: Desenvolvimento ,  
Caracterização e Aplicação dos Materiais

Orientador: Prof. Dr. Máximo Siu Li

São Carlos

2009

AUTORIZO A REPRODUÇÃO E DIVULGAÇÃO TOTAL OU PARCIAL DESTE TRABALHO, POR QUALQUER MEIO CONVENCIONAL OU ELETRÔNICO, PARA FINS DE ESTUDO E PESQUISA, DESDE QUE CITADA A FONTE.

Ficha catalográfica elaborada pelo Serviço de Biblioteca e Informação IFSC/USP

Silva, Dilleys Ferreira da

Estudo dos efeitos fotoinduzidos por Raio-X em filmes vitreos do sistema  $[Sb(PO_3)_3]_n-Sb_2O_3$  dopados com CuO / Dilleys Ferreira da Silva; orientador Maximo Siu Li -- São Carlos, 2009.

72 p.

Dissertação (Mestrado – Programa de Pós-Graduação em Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais. Área de Concentração: Desenvolvimento, Caracterização e Aplicação de Materiais) – Escola de Engenharia de São Carlos, Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos da Universidade de São Paulo

1. Fotosensibilidade. 2. Vidros Fosfatos. 3. Efeitos de Raios-X.  
I. Título.





À minha avó





## **AGRADECIMENTOS**

Ao meu professor Dr. Máximo Siu Li pela orientação e amizade.

Aos meus amigos Yurika, San, Dri, Leili, Alessandra, Poliana, Alexandre, Washington, Wagner, PH, Pagliai, Vana, André, Juliana, Juliano, Leonardo, Marcos, Adriana Ibaldo, Marcelo Faleiros, José Fernando e Walter Aragão, pela contribuição direta ou indireta no trabalho.

Ao meu marido Heurison pelo amor e apoio.

E especialmente a minha família pelo carinho e confiança.

A CAPES pelo apoio financeiro.

Meus sinceros agradecimentos a todos.



*Nada na vida deve ser temido, somente compreendido. Agora é hora de compreender mais para temer menos*

Marie Curie



## RESUMO

SILVA, D. F. **Estudo dos efeitos fotoinduzidos por Raio-X em filmes vítreos do sistema  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$  dopados com CuO**, 2009, 72 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009.

A fotosensibilidade à radiação dos vidros fosfatos é uma propriedade que tem despertado grande interesse nas últimas décadas<sup>12</sup>. No presente trabalho, foi realizado um estudo sistemático e comparativo dos fenômenos fotoinduzidos por meio da caracterização de filmes do sistema  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n - \text{Sb}_2\text{O}_3$  quando dopados com óxido de cobre (CuO). Neste estudo, foram observadas as mudanças fotoestruturais e os efeitos causados por ação dos Raios-X.

Os danos causados pela radiação sobre as amostras foram investigados através de medidas de perfilometria, Difração de Raio-X, EPR (Electron Paramagnetic Resonance) e SFG (Sum Frequency Generation) para a análise morfológica dos filmes, usadas para a compreensão das mudanças estruturais ocorridas. Além disso, foram realizadas medidas de absorção UV-Vis para a determinação de suas propriedades ópticas.

Estudos recentes mostraram que o sistema vítreo  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n - \text{Sb}_2\text{O}_3$  sofre efeito de fotocloreamento e fotocontração, devido a irradiação com laser UV<sup>16</sup>. Nossos resultados mostraram que filmes do mesmo sistema vítreo dopados com 3%CuO, quando irradiados com Raio-X, apresentam efeito de fotoescurecimento, que foi observado visivelmente, e fotoexpansão, que foi confirmado por medidas de perfilometria. Ambos os efeitos, fotoescurecimento e fotoexpansão, ocorrem simultaneamente nos filmes irradiados e tem uma evidente dependência com a variação de parâmetros como espessura do filme e tempo de exposição à radiação

Palavras-chave: Fotosensibilidade, Vidros Fosfatos e Efeitos de Raios-X



## ABSTRACT

SILVA, D. F. **X-ray photoinduced effects in glassy films of CuO doped  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$  system**, 2009, 72 f. Dissertação (Mestrado) – Instituto de Física de São Carlos, Instituto de Química de São Carlos, Escola de Engenharia de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, 2009

The photosensitivity to radiation of phosphate glasses is a property that has attracted great interest in the last decades<sup>12</sup>. In this work, we realized a systematic and comparative study of the photoinduced phenomena through characterization of the doped copper oxide (CuO)  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n - \text{Sb}_2\text{O}_3$  system films. In this study, we observed the photostructural changes and the effects caused by X-ray.

The radiation damage on the samples was investigated by measurements of profilometry, X-ray diffraction, EPR (Electron Paramagnetic Resonance) and SFG (Sum Frequency Generation) for morphological analysis, used for the understanding of the structural changes occurred. Besides that, we realized UV-Vis absorption measurements for the determination of its optical properties.

Recent studies have shown the  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n - \text{Sb}_2\text{O}_3$  glassy system has photobleaching and photocontraction effects, when irradiated with UV laser<sup>16</sup>. Our results have shown that films of the same glassy system doped with 3%CuO, when irradiated with X-ray, show the photodarkening effect, which was visually observed, and photoexpansion, which was confirmed by profilometry measurements. Both effects, photodarkening and photoexpansion, occur simultaneously in the irradiated films and have a evident dependence with the parameters changes, as film thickness and radiation exposure time.

Keywords: Photosensitivity, Phosphate glasses and X-ray effects.





## Lista de Figuras

- Figura 1 - Curva de variação de volume de um líquido fundido durante seu resfriamento .....22
- Figura 2 - Esquerda: Representação de um tetraedro  $PO_4$ . Direita: Configuração de uma rede de tetraedros de  $PO_4$ . Na figura, os oxigênios são indexados como:  $O_l$ ,  $O_t$ ,  $O_{nl}$ , oxigênios ligantes, terminais e não-ligantes, respectivamente.....25
- Figura 3 - Vidro Fosfato com íon metálico incorporado (azul- fósforo, vermelho-oxigênio, verde- sódio) .....26
- Figura 4 - Aplicações para vidros fosfatos modificados por metais pesados e íons de terras raras .....28
- Figura 5 - Imagens de vidros produzidos: a) temperatura 900 °C b) vidros com diferentes tonalidades dependentes da temperatura de fusão do sistema 20%  $[Sb(PO_3)_3]_n$ –80% $Sb_2O_3$ .<sup>16</sup> .....30
- Figura 6 - Deslocamento da borda de absorção óptica para vidros 20%  $[Sb(PO_3)_3]_n$  – 80% $Sb_2O_3$  com efeito de escurecimento. A seta indica o sentido de aumento da temperatura de fusão.<sup>16</sup> .....30
- Figura 8 - MEV de vidros com ( $t_f = 940$  ° C). A região escura representa a matriz vítrea e as regiões claras são partículas com 100 % de antimônio metálico. a) magnificação de 100 X ; b) magnificação de 1000X.<sup>16</sup> .....32
- Figura 9 - Deslocamento da borda de absorção para filmes 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ –80% $Sb_2O_3$ <sup>16</sup> .....34
- Figura 10 - Fotocontração medida por perfilometria em filmes 20%  $[Sb(PO_3)_3]_n$  – 80% $Sb_2O_3$  de 3,5  $\mu m$  de espessura (5 mW/cm<sup>2</sup>, 1 hora) a) filme sem máscara. b) filme com máscara<sup>16</sup> .....35

Figura 11 - Luminescência de filmes de 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ com 2% de CuO irradiados com 50mW de laser UV. <sup>16</sup> .....	36
Figura 12 - Espectros de luminescência $\text{Cu}^{2+}$ em filmes de 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ com 2% de CuO. a) deconvolução gerada por duas curvas gaussianas b) curvas gaussianas independentes em 430nm e aproximadamente 520nm, utilizadas na deconvolução. <sup>16</sup> .....	37
Figura 13 - Estrutura a curto alcance para os vidros de $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ mostrando um átomo de Sb em sítio octaédrico cercado por seis tetraedros de $\text{PO}_4$ . Sendo que o $\text{Cu}^{2+}$ ocuparia o lugar do antimônio. <sup>24</sup> .....	38
Figura 14 - Esquema do efeito de fotopolimerização de centros deficientes em oxigênio $(\text{PO}_3)^+$ , pela reação com $\text{O}^{2-}$ após irradiação com UV e formação de cadeias de $(\text{PO}_3)_n$ , em filmes de $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ - $\text{Sb}_2\text{O}_3$ . <sup>16</sup> ....	40
Figura 15 - Ilustra o modelo de forma mais abrangente para o efeito de fotocontração, considerando: a) a presença de centros deficientes em oxigênio e regiões de vazios estruturais b) adsorção de $\text{O}_2$ seguido da fotopolimerização estrutural; c) conexão e aproximação entre cadeias de fosfatos; d) fotocontração estrutural. <sup>16</sup> .....	41
Figura 16 - Forno tubular, cadinho de carbono vítreo e molde de aço inox utilizados na fusão dos vidros.....	44
Figura 17 - Processo de formação de uma ilha a partir da coalescência de dois núcleos .....	46
Figura 18 - Ilustração do sistema de evaporação .....	48
Figura 19 - Diferença de energia entre dois estados de spin eletrônicos gerados pela aplicação de campo magnético B. ....	54
Figura 20 - Geração de Soma de Freqüência numa interface. ....	56

Figura 21 - Esquerda: amostra depois de irradiada com Raio-X durante 1h; Direita: demonstração do bleaching, que ocorre após incidência de um feixe MLVI de um laser de $Kr^+$ .....	57
Figura 22 - Medida de perfilometria para filmes 20% $[Sb(PO_3)_3]_n$ -80% $Sb_2O_3$ e 3% de CuO expostos ao Raio-X durante 30 min.....	58
Figura 23 - Medida da fotoexpansão através da perfilometria para diferentes tempos de exposição (20 min, 40 min, 60 min) ao Raio-X. ....	59
Figura 24 - Medida da fotoexpansão através da perfilometria para diferentes tempos de exposição (80 min, 100 min, 120 min) ao Raio-X. ....	60
Figura 25 - Medidas de difração de Raio-X no bulk e para filmes.....	61
Figura 26 - Medidas EPR cw para filmes dopados com 3%CuO .....	63
Figura 27 - Medidas de EPR pulsado. Espectro de ESEEM dois pulsos .....	64
Figura 28 - Medida SFG mostrando o aparecimento do ordenamento dos grupos fosfato da matriz amorfa devido à fotoexpansão pela ação do Raio-X. ....	65
Figura 29 - Medidas de transmitância e absorbância para filmes dopados com 3% CuO irradiados com Raio-X por 30min.....	67

## Lista de Símbolos

T	Temperatura
$T_g$	Temperatura de transição vítrea.
$T_f$	Temperatura de fusão
$T_L$	Temperatura de líquido
$^{\circ}\text{C}$	graus centígrados
$O_T$	oxigênio terminal
$O_L$	oxigênio ligante
$O_{NL}$	oxigênio não ligante
Å	angstrôn
$\lambda$	comprimento de onda
$\text{W}/\text{cm}^2$	densidade de potência em watts por centímetro quadrado
mW	potência em miliWatts
$\mu\text{m}$	micrômetro
$\alpha$	definição para coeficiente de absorção óptica.
Z	número atômico de um elemento
I	intensidade
$I_0$	Intensidade inicial
$\theta$	ângulo
$g_e$	Fator Zeeman
$\mu_B$	Magnéton de Bohr
B	Campo magnético
eV	elétron-volt

## Sumário

1. Introdução .....	21
1.1. Vidros .....	21
1.2. Vidros fosfatos e suas propriedades .....	24
1.3. Efeitos da interação da radiação eletromagnética com a matéria .....	33
1.3.1. Efeitos Fotoinduzidos em filmes $[Sb(PO_3)_3]_n-Sb_2O_3$ .....	33
1.3.2. Danos causados por radiação .....	41
1.4. Objetivos .....	42
2. Metodologia.....	43
2.1. Preparação dos vidros .....	43
2.1.1. Processos de fusão e recozimento.....	44
2.2. Preparação dos filmes.....	45
2.3. Caracterização das amostras.....	49
2.3.1. Perfilometria.....	49
2.3.2. Difração de Raio-X (XRD) .....	50
2.3.3. Espectroscopia óptica de Absorção.....	51
2.3.4. Determinação do bandgap .....	52
2.3.5. Ressonancia Paramagnética Eletrônica (RPE) .....	53
2.3.6. Espectroscopia SFG de superfícies.....	55
3. Resultados .....	57
3.1. Caracterização estrutural .....	58
3.1.1. Medidas de perfilometria .....	58
3.1.2. Difração de Raio-X .....	60
3.1.3. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR) .....	62
3.1.4. Espectroscopia óptica não-linear.....	65
3.2. Caracterização óptica.....	66
3.2.1. Medidas ópticas de absorção e transmissão .....	66
4. Conclusões .....	68
REFERÊNCIAS.....	69



# 1. Introdução

## 1.1. Vidros

Vidros são sólidos não cristalinos, portanto, com ausência de simetria e periodicidade translacional, e que exibe transição vítrea, podendo ser obtidos a partir de materiais inorgânicos, orgânicos ou metálicos e formados por diversas técnicas de preparação<sup>1</sup>.

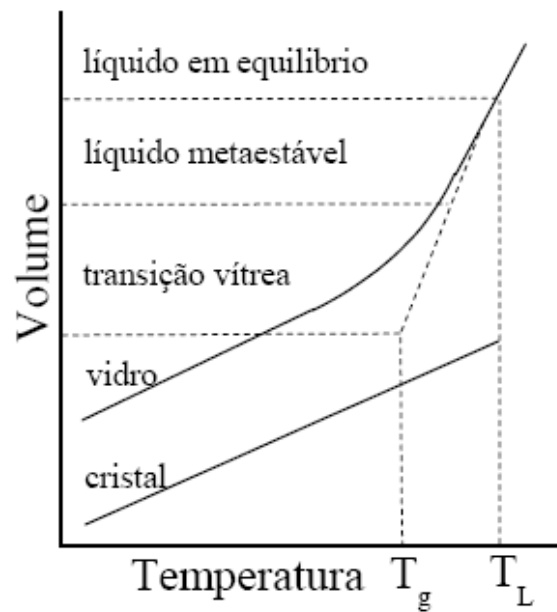
Os processos para a obtenção de vidros são vários, podemos citar alguns como a fusão dos componentes, pirólise, processo sol-gel, deposição química de vapor entre outros.

Os vidros mais comuns são produzidos por fusão/resfriamento. À medida que o fundido é resfriado, o arranjo interno do material pode seguir diferentes caminhos até atingir uma estrutura resultante, cristalina ou não.

Um parâmetro interessante a ser considerado nesse processo de resfriamento é a mudança de volume transcorrida no material. A variação volumétrica ajuda a entender as transformações estruturais sucedidas internamente durante o resfriamento (Figura 1).

Para estruturas cristalinas o empacotamento é maior, ou seja, com melhor aproveitamento do espaço e conseqüentemente o volume ocupado é menor, do que para sólidos não- cristalinos, que apresentam desordem e espaços ociosos.





**Figura 1 - Curva de variação de volume de um líquido fundido durante seu resfriamento.**<sup>16</sup>

Os átomos no estado vítreo possuem arranjo similar aos átomos no estado líquido. Esse arranjo será muito próximo daquele que o líquido tinha imediatamente antes de atingir a faixa de temperaturas da transição vítrea ( $T_g$ ).

As estruturas dos sólidos não-cristalinos não são completamente aleatórias porque, na maioria deles, os átomos formam subunidades ordenadas. Isto é, existe ordem em curtas distâncias atômicas entre os primeiros vizinhos atômicos, mas não existe ordem de longa distância.

Um diagrama de difração de Raio-X de pós cristalinos, consiste de muitas linhas nítidas. Em contraste, um diagrama de difração de um pó não-cristalino apresenta dois ou três halos indicando que a estrutura tem ordem de curto alcance, mas não de longo alcance. Em outras palavras, os átomos se arranjam dentro das subunidades de modo ordenado e não aleatório, a ausência de ordem de longo alcance nos sólidos não-cristalinos é devida ao fato de que essas subunidades não se agregam de modo regular em três dimensões.

Nas últimas décadas, foram descobertos novos vidros feitos de elementos ou compostos totalmente distintos daqueles com que são produzidos os vidros silicatos.

Nos anos 90 do século XX, surgiram, por exemplo, novas ligas metálicas amorfas feitas com zircônio (Zr), alumínio (Al), cobre (Cu) e níquel (Ni). Os metais

eram, até bem pouco tempo, o exemplo típico de materiais cristalinos. Assim, ligas metálicas especiais podem se transformar em sólidos não-cristalinos se a taxa de resfriamento for elevada o suficiente para não ocorrer surgimento de partículas de fases cristalinas dentro do líquido que se solidifica.

Podemos considerar que vários materiais não-cristalinos têm uma característica em comum: suas estruturas são tais que os arranjos das sub-unidades se emaranham completamente no estado líquido, que é quase impossível se desemaranharem depois quando o material estiver se solidificando.

Materiais não-cristalinos não têm temperatura de solidificação definida, como os materiais cristalinos, e eles se tornam gradualmente mais viscosos à medida que cai a temperatura. Como as subunidades não têm arredores idênticos, não terão energias de ligação iguais, ainda que as diferenças possam ser pequenas.

À medida que um material com esse tipo de estrutura se resfria, os movimentos de translação e rotação das sub-unidades é cada vez mais difícil. As vibrações atômicas também vão diminuindo de amplitude. Assim, ligações de energia mais baixa (mais negativas) começam a se formar entre subunidades e começam a travar localmente, entre si, conjuntos de subunidades. À medida que a temperatura abaixa mais, este processo se intensifica com as ligações mais fracas se formando gradualmente até que o material fique completamente rígido.

Do mesmo modo que, para os polímeros de cadeias longas, qualquer tipo de arranjo frouxo - resultado de uma agregação pouco compacta dos constituintes da rede - favorecerá a formação de estruturas não-cristalinas.

A densidade (massa atômica/volume ocupado pelos átomos) destes arranjos é sempre menor do que dos arranjos cristalinos. Zachariansen<sup>2</sup> propôs as seguintes regras para que um composto inorgânico tenha propensão para ser não-cristalino no estado sólido:

1. Cada ânion é ligado a apenas dois cátions;
2. O número de ânions que rodeia um cátion deve ser pequeno (3 ou 4);
3. Os poliedros aniônicos compartilham vértices, mas não arestas ou faces;
4. Pelo menos três vértices do poliedro devem ser compartilhados.

Como a estrutura do vidro não apresenta ordem de longo alcance, ela não pode ser representada por diagramas que mostrem a localização precisa dos átomos no espaço, como se faz com os cristais.

A estrutura pode ser representada por uma curva de distribuição de

probabilidade (curvas de densidade radial), que mostra a probabilidade de se achar um átomo a certa distância de outro, tomado como referência. Elas indicam o quanto um vidro se aproxima de uma estrutura completamente amorfa ou completamente cristalina.

## 1.2. Vidros fosfatos e suas propriedades

Nas duas últimas décadas o desenvolvimento de vidros fosfatos para uma gama de aplicações tecnológicas, desde hospedeiros de íons de terras raras para lasers de estado sólido até selantes de vidros a baixa temperatura, tem conduzido a um renovado interesse no entendimento das estruturas destes materiais pouco usuais.

Os vidros fosfatos com baixa dispersão óptica e índice de refração relativamente altos (comparados com vidros silicatos) foram desenvolvidos para elementos ópticos acromáticos há aproximadamente 100 anos atrás por Schott e co-autores<sup>3</sup>.

O subsequente interesse em vidros fosfatos alcalino terrosos originou-se da sua alta transparência a luz ultravioleta, novamente quando comparado com vidros silicatos. Contudo, a baixa durabilidade química destes vidros de utilidade óptica recente, limitou suas aplicações e desencorajou seus desenvolvimentos futuros<sup>4</sup>.

Na década de 50, o interesse em fosfatos alcalinos amorfos foi estimulado por seu uso em uma variedade de aplicações industriais, dentre elas agentes seqüestrantes para o tratamento de água e dispersantes para o processamento de argila e manufatura de pigmentos<sup>5</sup>.

Através de estudos de tais materiais, Van Wazer<sup>5</sup>, estabeleceu a base do presente conhecimento sobre a natureza dos vidros fosfatos.

Em 1960 com o advento dos lasers de estado sólido, iniciou-se uma nova era para pesquisas em vidros fosfatos. Certas composições têm grande seção de choque de emissão para íons terras raras e baixo coeficiente termo-óptico sendo

materiais adequados para aplicações em lasers de alta potência, tais como vidros fosfatos dopados com  $\text{Nd}^{3+}$ .<sup>6</sup>

Os vidros fosfatos atualmente apresentam várias aplicações, como sinterização de cerâmicas, selantes, e materiais biocompatíveis<sup>7</sup>.

O grande proveito desses vidros é devido às propriedades relacionadas à sua estrutura a nível molecular<sup>8 9</sup>.

Os fosfatos possuem ligações P–O numa configuração tetraédrica  $\text{PO}_4$  com um átomo de fósforo ligado a quatro átomos de oxigênio. Estes tetraedros se conectam entre si por meio de ligações covalentes entre fósforos e oxigênios, formando várias espécies de ânions fosfatos. Um tetraedro  $\text{PO}_4$  é conectado ao restante da estrutura por compartilhamento de no máximo de três de seus vértices veja a Figura 2. Os oxigênios de um grupo  $\text{PO}_4$  são definidos como:

Oxigênios Terminais ( $\text{O}_T$ ) - fazem a ligação P=O

Oxigênios Ligantes ( $\text{O}_L$ ) - fazem a ponte P–O–P

Oxigênios Não-Ligantes ( $\text{O}_{NL}$ ) – fazem ligação O– $\text{M}^+$  com qualquer cátion que não o fósforo.

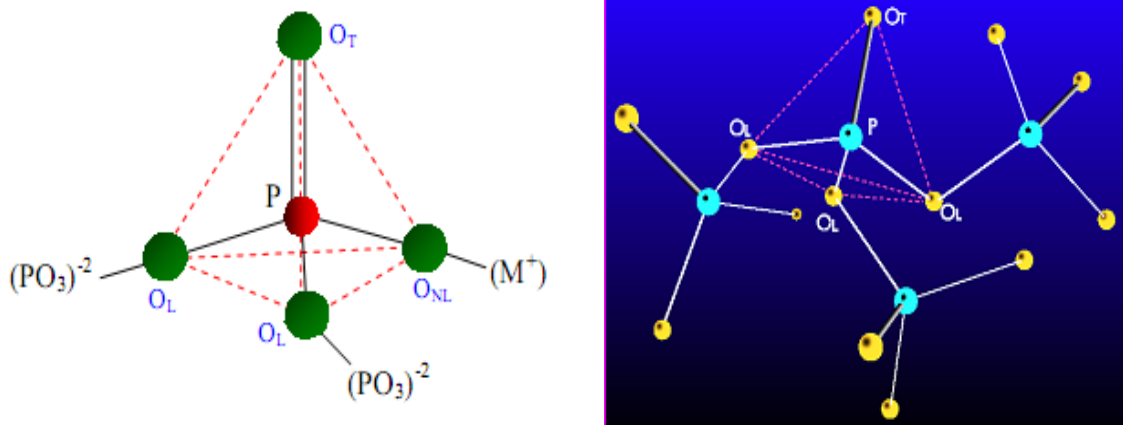


Figura 2 - Esquerda: representação de um tetraedro  $\text{PO}_4$ . Direita: Configuração de uma rede de tetraedros de  $\text{PO}_4$ . Na figura, os oxigênios são indexados como:  $\text{O}_L$ ,  $\text{O}_T$ ,  $\text{O}_{NL}$ , oxigênios ligantes, terminais e não-ligantes, respectivamente.<sup>16</sup>

Dentre as propriedades térmicas incluem-se: baixa temperatura de transição vítrea, em torno de  $300^\circ\text{C}$ , e baixa temperatura de fusão, que apresenta valores próximos dos  $900^\circ\text{C}$ .

Alguns vidros fosfatos com alta concentração de metais alcalinos terrosos possuem coeficiente de expansão térmica que varia entre  $10 \times 10^{-6}$  e  $20 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ , que permite a utilização como selantes do tipo vidro-metal<sup>10</sup>.

Quanto às propriedades ópticas, pode-se citar: baixa dispersão óptica<sup>3</sup>, alto índice de refração ( $n \sim 2$ ), transparência numa larga região do espectro, incluindo-se o UV.

Uma interessante aplicação está relacionada à propriedade de biocompatibilidade desses materiais com ossos *in vivo*, onde se aproveita a capacidade de formação vítrea de superfícies ricas em Ca-P<sup>7</sup>.

Os fosfatos puros quando fundidos tem grande capacidade de formação de sistemas vítreos se resfriados rapidamente, devido estrutura randômica distorcida constituída pelos tetraedros conectados<sup>11</sup>.

Contudo, estes vidros puros são instáveis na presença de água (higroscópicos), e degradam com a umidade ambiente.

Para a obtenção de vidros com maior estabilidade o  $\text{P}_2\text{O}_5$  deve ser fundido com outras substancias acima de  $1000^\circ\text{C}$  no intuito de produzir uma mistura que possa ser resfriada rapidamente para a obtenção do vidro.

Os metais e óxidos metálicos são usualmente compostos que são incorporados nos vidros fosfatos, pois estes se conectam a estrutura polimérica através de ligações covalentes, veja figura 3.

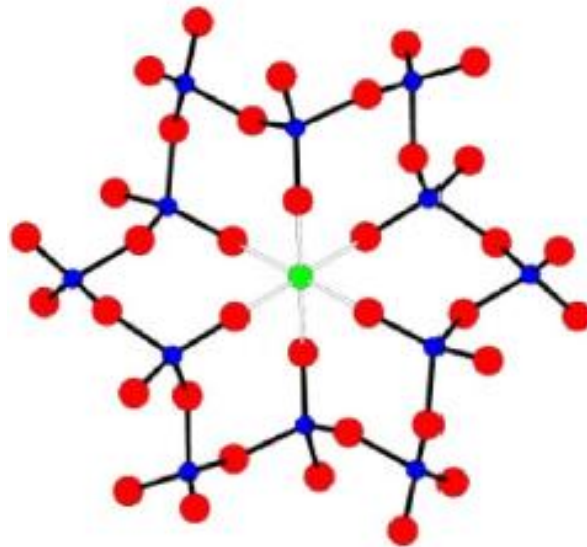


Figura 3 - Vidro fosfato com íon metálico incorporado. (azul- fósforo, vermelho- oxigênio, verde- sódio).<sup>16</sup>

Os fosfatos puros têm grande facilidade de formar vidros, contudo quando combinados com óxidos metálicos, adquirem diferentes propriedades estruturais e ópticas que podem ser controladas a partir das composições e do tipo de óxido adicionados, produzindo vidros com as características almejadas.

Pesquisas sobre a formação de complexos por associação iônica forte ou por ligação covalente entre metais e fosfatos estão sendo desenvolvidas, buscando compreender as mudanças pela adição de óxidos metálicos que formam sistemas vítreos com diversas aplicações como lentes moldáveis e elementos ópticos em geral, fibras para comunicação de banda larga, Biovidros e Biocerâmicas entre outras.

As características estruturais e químicas dos vidros fosfatos associados a um determinado cátion dependem diretamente das propriedades físico-químicas do cátion modificador e do grau de polarização, despolimerização, e dispersão gerada na estrutura do vidro.

Vidros fosfatos quando modificados por metais pesados são muito estáveis contra a cristalização e oferecem possibilidade de faixa de composições extremamente grandes<sup>12</sup>, além de gerar melhorias em determinadas propriedades pela incorporação de um metal pesado, como aumento da durabilidade química e índice de refração, fazendo destes materiais candidatos para aplicações em óptica e fotônica (figura 4).



Figura 4 - Aplicações de vidros fosfatos modificados por metais pesados e íons de terras raras.<sup>16</sup>

Amplios estudos de vidros óxidos de metais pesados têm sido desenvolvidos devido as suas propriedades ópticas específicas, tais como estendida transmitância no infravermelho e maior índice de refração se comparado a outros vidros. Além disso são observadas propriedades ópticas não lineares e magnéticas para o sistema vítreo  $\text{Sb}_2\text{O}_3\text{-P}_2\text{O}_5$ .<sup>13</sup>

O antimônio é um elemento interessante por que devido à presença de um par de elétrons livres polarizáveis quimicamente ativos apresenta como centro de coordenação um comportamento estrutural imprevisível.

O óxido de antimônio  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  é um fraco formador vítreo, tendendo a devitrificação durante o resfriamento, a menos que seja resfriado muito rapidamente. Contudo, o óxido de antimônio é capaz de formar facilmente vidros muito estáveis quando outros óxidos formadores de rede clássicos ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ,  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{B}_2\text{O}_3$ ) são adicionados ao fundido em concentrações menores que 5 moles%<sup>14,15</sup>.

As interessantes propriedades conferidas pelo  $\text{Sb}^{3+}$  em sistema vítreos contendo terras raras foram identificadas como sendo independente do segundo óxido presente no vidro, e, portanto é de grande interesse o estudo de diversos sistemas vítreos contendo  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .

Em contraste a maioria dos vidros a base de antimônio apresenta alta tendência a devitrificação e tem variação local de composição como microcristalinidade, o que causa forte espalhamento de luz.

A preparação de vidros mistos, agrupando as propriedades físico-químicas do óxido de antimônio e vidros fosfatos em um único sistema é muito interessante tanto do ponto de vista científico como para a produção de novos materiais.

Recentemente um estudo sistemático sobre vidros do sistema  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n - \text{Sb}_2\text{O}_3$  foi realizado<sup>16</sup>, os vidros deste sistema foram preparados com intuito de estudar as mudanças estruturais fotoinduzidas no material.

Tal pesquisa demonstrou que, durante a fabricação deste material, ocorria um efeito de escurecimento em algumas amostras, após vertidas, isto quando fundidas em temperatura ligeiramente acima de 900 °C.

A Figura 5 apresenta algumas fotos dos vidros produzidos e o efeito de escurecimento obtido com o aumento da temperatura de fusão. São mostradas também algumas imagens dos vidros sem o efeito de escurecimento.



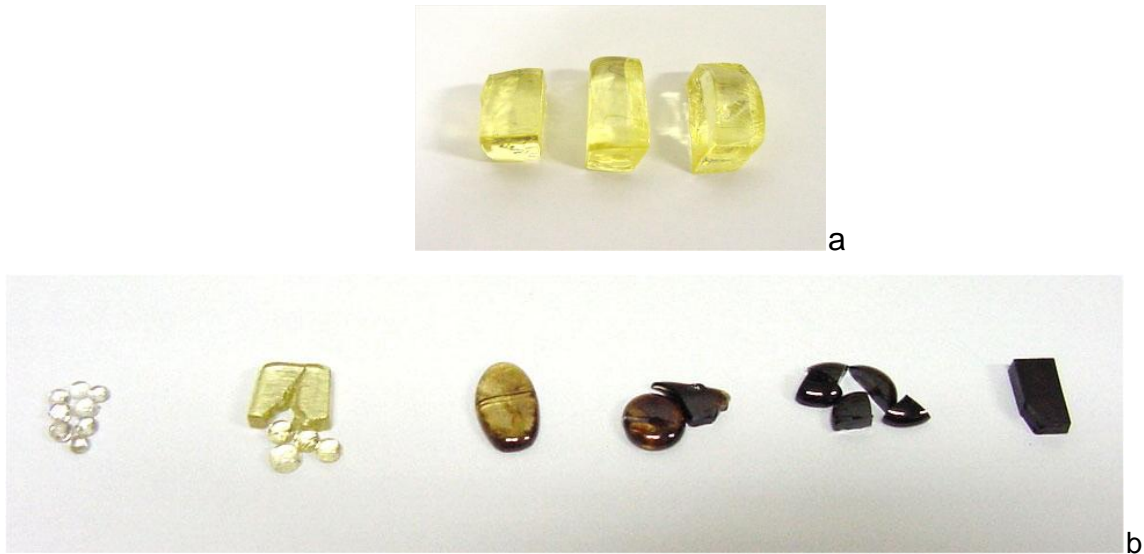


Figura 5 - Imagens de vidros produzidos – a) Temperatura 900 °C b) Vidros com diferentes tonalidades dependentes da temperatura de fusão do sistema 20%  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ .<sup>16</sup>

Foi verificado também que com o controle da temperatura era possível variar a intensidade do escurecimento nos vidros.

A Figura 6 apresenta o espectro de absorção óptica na região do UV-Vis para os vidros com efeito de escurecimento.

O deslocamento na borda de absorção para maiores comprimentos de onda indica o escurecimento dos vidros para maiores temperaturas.

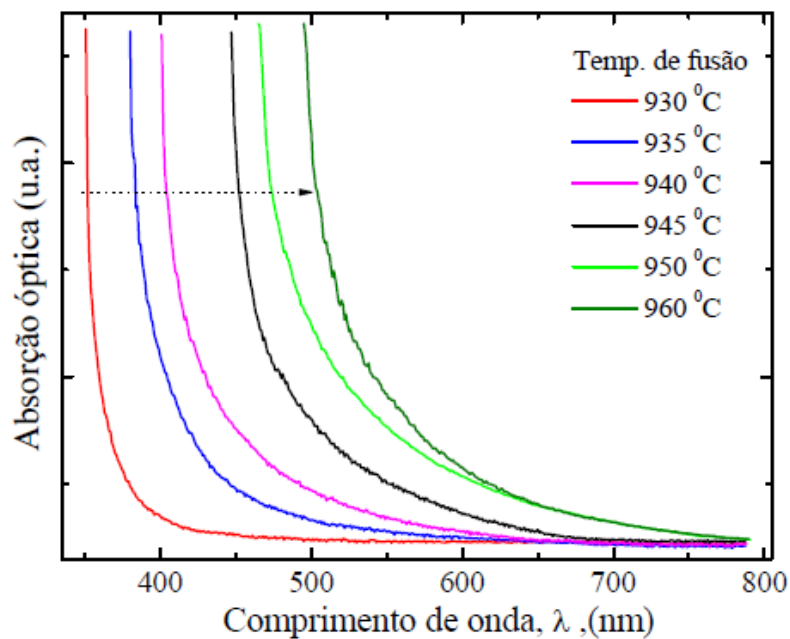


Figura 6 - Deslocamento da borda de absorção óptica para vidros 20%  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$  com efeito de escurecimento. A seta indica o sentido de aumento da temperatura de fusão.<sup>16</sup>

Medidas de XANES da borda K do fósforo foram realizadas para a obtenção de informações sobre este efeito de escurecimento nos vidros, causado pelo aumento da temperatura de fusão (Figura 7).

Estas medidas mostraram a diminuição na conectividade entre os grupos fosfatos quanto mais escuro o vidro, observando a queda na intensidade da linha branca, que é o pico mais intenso localizado em 2148 eV. O aumento da intensidade desta linha significa que existe um aumento no comprimento das cadeias de fosfatos (polimerização) e quebra de simetria entre grupos tetraédricos  $\text{PO}_4$ <sup>17</sup>.

Nenhuma alteração no estado de oxidação do fósforo foi notada, pois não houve deslocamento em energia da linha branca.

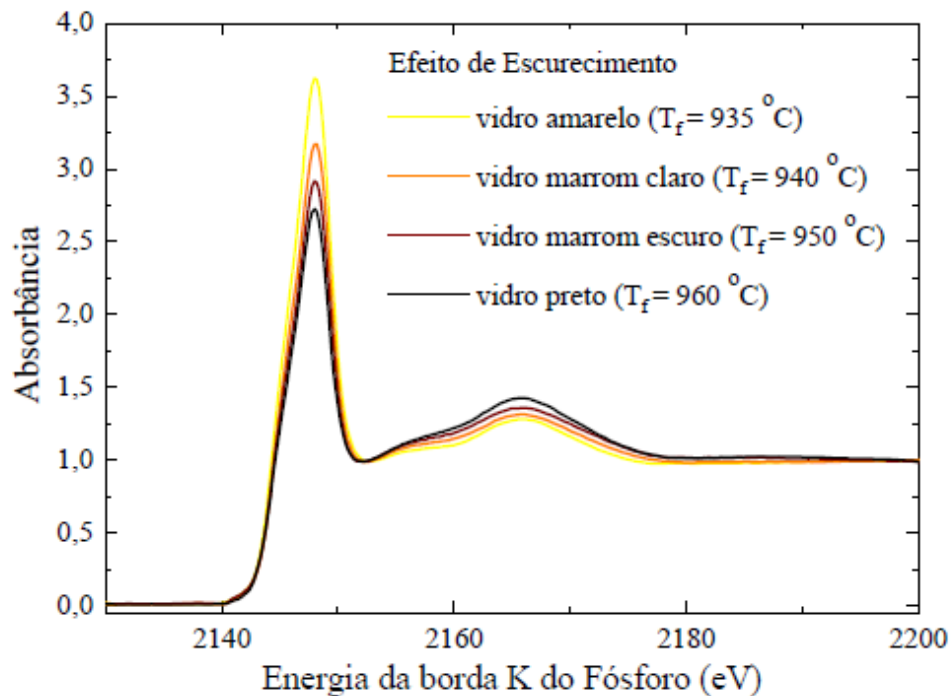
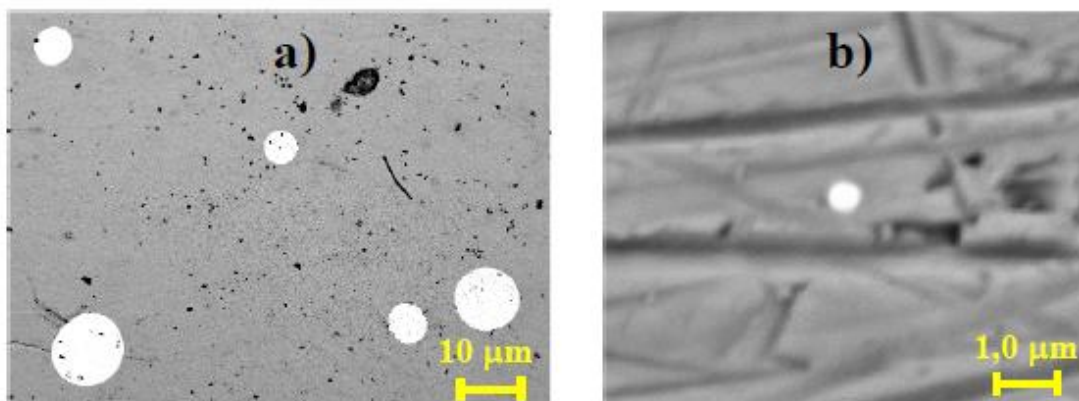


Figura 7 - Espectro de XANES da borda K do fósforo para vidros 20%  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$  produzidos em diferentes temperaturas<sup>16</sup>

Os resultados acima levaram a hipótese de que as amostras estariam perdendo elementos mais leves, como o oxigênio e fósforo, com o aumento da temperatura de fusão, alterando a estrutura formada pelas cadeias de fosfatos no vidro.

Esta suposição foi reforçada pelas imagens de MEV que visualizaram a formação de partículas de antimônio metálico dissolvidos nos vidros com efeito de escurecimento (Figura 8).



**Figura 8 - MEV de vidros com ( $T_f = 940^\circ \text{C}$ ). A região escura representa a matriz vítrea e as regiões claras são partículas com 100 % de antimônio metálico. a) magnificação de 100 X ; b) magnificação de 1000X.<sup>16</sup>**

A formação de partículas metálicas foi considerada como um efeito típico de amostras com composições deficientes em oxigênio. A explicação a esse fenômeno foi que ele seria uma consequência da formação de uma atmosfera altamente redutora pela degradação do cadinho de carbono vítreo.

Portanto, com a temperatura o Carbono liberado pelo cadinho passaria de  $\text{C}^0$  para  $\text{C}^{2+}$  e  $\text{C}^{4+}$  formando  $\text{CO}$  e  $\text{CO}_2$ . Dessa forma o Carbono perderia elétrons reduzindo os átomos de  $\text{Sb}^{3+}$  do líquido fundido para  $\text{Sb}^0$ . Este efeito foi também observado em vidros a base de Arsênio, produzidos em cadinhos de carbono vítreo<sup>18</sup>.

Um aspecto interessante também notado no estudo dos vidros  $20\% [\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n - 80\% \text{Sb}_2\text{O}_3$ , ocorreu quando os vidros escurecidos foram refundidos mantendo-se a temperatura mais baixa, acontecendo a recuperação das características originais do vidro, como transparência visual e coloração amarela. Isto indicou que os átomos de antimônio voltam a reagir com o oxigênio da atmosfera formando  $\text{Sb}^{3+}$  na forma de  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  na estrutura.

Já o recozimento dos vidros escurecidos em atmosfera de  $\text{O}_2$ , com temperatura próxima da  $T_g$ , não promoveu a recuperação da cor natural dos vidros.

### **1.3. Efeitos da interação da radiação eletromagnética com a matéria**

Sabemos que a interação da radiação eletromagnética com a matéria é um assunto importante e extenso, entretanto neste ponto pretende-se apenas apresentar a parte concernente com as mudanças de propriedades fotoestruturais e fotocromicas dos materiais envolvidos nesta dissertação.

A interação da luz com diferentes tipos de materiais, como, polímeros, vidros, organometais e outros, recebe uma grande atenção devido a suas aplicações em diferentes áreas industriais<sup>19</sup>.

A descoberta original da fotosensibilidade foi feita em fibras ópticas (1978) por Kenneth Hill<sup>20</sup> através da observação de um inexplicável decréscimo na intensidade da transmissão da luz azul (484 nm) propagando-se no interior de uma fibra óptica.

Anos depois, vários trabalhos surgiram na literatura, utilizando especialmente vidros e filmes finos de vidros calcogenetos e na agregação destes com outros elementos da tabela periódica.

Recentemente, são conhecidos vários efeitos causados pela interação da luz com esses vidros calcogenetos. Entre eles podemos destacar os fenômenos de fotocloreamento, fotoescurecimento, fotocristalização, fotodissolução, fotooxidação, fotopolimerização, fotoestruturação entre outros. Tal interação pode causar variações na densidade, no índice de refração, nas propriedades reológicas, etc <sup>21</sup>. Abrindo a possibilidade de aplicações em dispositivos ópticos/fotônicos.

#### **1.3.1. Efeitos Fotoinduzidos em filmes $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$**

Estudos sobre filmes do sistema vítreo  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$  sem dopagem, mostraram efeito de fotocontração e fotocloreamento quando estes filmes foram submetidos a radiação ultravioleta<sup>16</sup>.

O efeito de fotocloreamento transcorre gerando deslocamento de ~ 30nm do bandgap de 3,58eV (347nm)(antes da irradiação) para maiores energias de 4,01eV (310nm)(após irradiação) como apresentado na Figura 9.

Os valores do bandgap foram obtidos através do gráfico de  $(\alpha h \nu)^{1/2} \times h \nu$  segundo o formalismo de Urbach para materiais amorfos<sup>22 23</sup>.

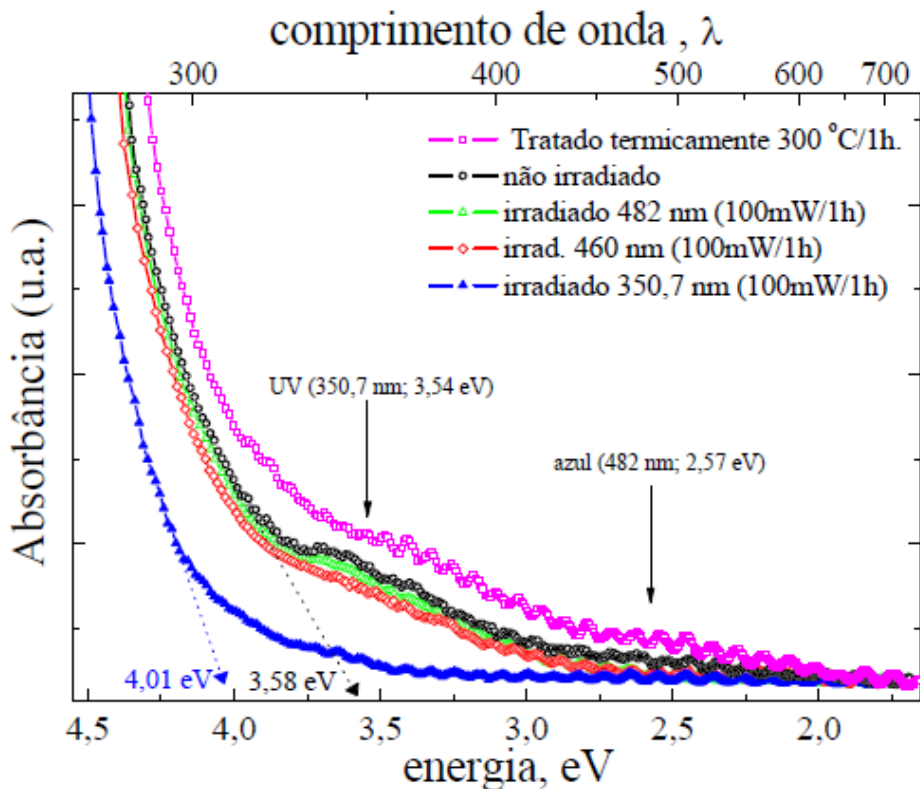


Figura 9 - Deslocamento da borda de absorção para filmes 20% $\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n-80\%\text{Sb}_2\text{O}_3$ <sup>16</sup>

Um pequeno deslocamento do *bandgap* também foi observado, para irradiações com  $\lambda=482$  e  $460\text{nm}$ .

O efeito contrário (fotoescurecimento) foi manifestado em um filme termicamente tratado e a ocorrência do deslocamento do bandgap para menores energias (Figura 9). Nesse último caso não foi observado efeito de fotocontração no filme.

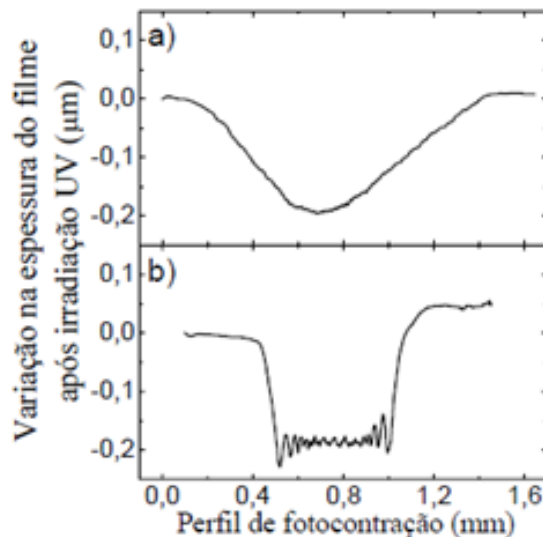
O resultado em que se observa o efeito de fotocontração devido à radiação UV do laser de  $\text{Kr}^+$ , obtido por perfilometria, é mostrado na figura 10.

A fotocontração na parte **a)** foi obtida sem a utilização de máscara entre a amostra e o feixe do laser, tendo o mesmo perfil de intensidade do feixe e aproximadamente o mesmo diâmetro ( $1/e^2=1,6\text{mm}$ ).

A parte **b)** mostra a fotocontração do filme irradiado no UV com a utilização de máscara retangular ( $0,5 \times 2,0\text{mm}$ ) na superfície da amostra.

Além do perfil da fotocontração pode-se acompanhar a forma imposta pela máscara ao feixe do laser, e observar inclusive a gravação de um padrão de interferência dentro do buraco criado pela fotocontração.

Este padrão de interferência é relacionado com as difrações de borda causadas no feixe de laser pela máscara utilizada.



**Figura 10 - Fotocontração medida por perfilometria em filmes  $20\%[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n-80\%\text{Sb}_2\text{O}_3$  de  $3,5 \mu\text{m}$  de espessura ( $5 \text{ mW}/\text{cm}^2$ , 1 hora) a) filme sem máscara. b) filme com máscara<sup>16</sup>**

Logo esse material apresenta uma boa resposta de fotocontração em relação à forma do feixe e a intensidade da radiação.

A inserção de íons, por exemplo, o  $\text{Cu}^{2+}$ , além de conferir mudanças nas propriedades dos fosfatos, traz a vantagem destes íons serem utilizados como sonda estrutural, pois emitem um forte sinal paramagnético; e quando inseridos em uma matriz amorfa, favorecem o estudo da estrutura vítrea através dos espectros obtidos por Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)<sup>24</sup>.

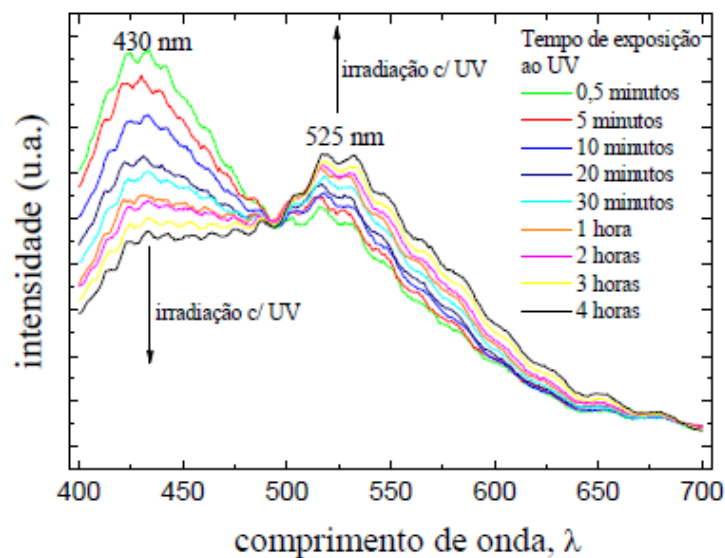
Investigações foram feitas sobre as alterações a nível molecular nos filmes durante a irradiação com laser UV utilizando a técnica de espectroscopia óptica.

A luminescência do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em filmes de 20%  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , foi estudada utilizando a emissão desse íon como sonda estrutural.

A coleta dos espectros de luminescência dos filmes foi feita simultaneamente durante a irradiação com laser UV para observação das mudanças transcorridas. Cada espectro foi coletado em 30 segundos e foram mantidos intervalos de 5, 10 e 60 minutos entre um espectro e outro para a mesma amostra.

A Figura 11 mostra os espectros de luminescência de um filme de 20%  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$  com 2% de  $\text{CuO}$ , irradiado com 50 mW de laser UV.

O espectro de luminescência apresenta duas bandas em torno de 430 nm e 525 nm, com alargamento espectral característico do íon  $\text{Cu}^{2+}$  em matriz amorfa.



**Figura 11 - Luminescência de filmes de 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$  com 2% de  $\text{CuO}$  irradiados com 50mW de laser UV.<sup>16</sup>**

As ondulações observadas sobre todo o espectro são devidas ao fenômeno de interferência da luz no filme. As bandas de emissão em 430 e 525 nm do  $\text{Cu}^{2+}$  em vidros foram mencionadas por B. Moine, P. Boutinaud, e E. Borsella, respectivamente<sup>25 26</sup>.

A Figura 12a) mostra a deconvolução dos espectros de luminescência através da soma de duas bandas gaussianas.

Dessa forma podemos visualizar melhor a evolução das intensidades das duas bandas centradas em 430 nm e 525 nm. Com o aumento do tempo de

irradiação podemos notar que a banda em 430 nm diminui de intensidade em relação à banda em 525 nm, que aumenta de intensidade.

Além, disso a banda em torno de 515 nm se desloca de 511 nm para 525 nm com o aumento no tempo de exposição ao UV, sendo melhor visualizado na Figura 12b).

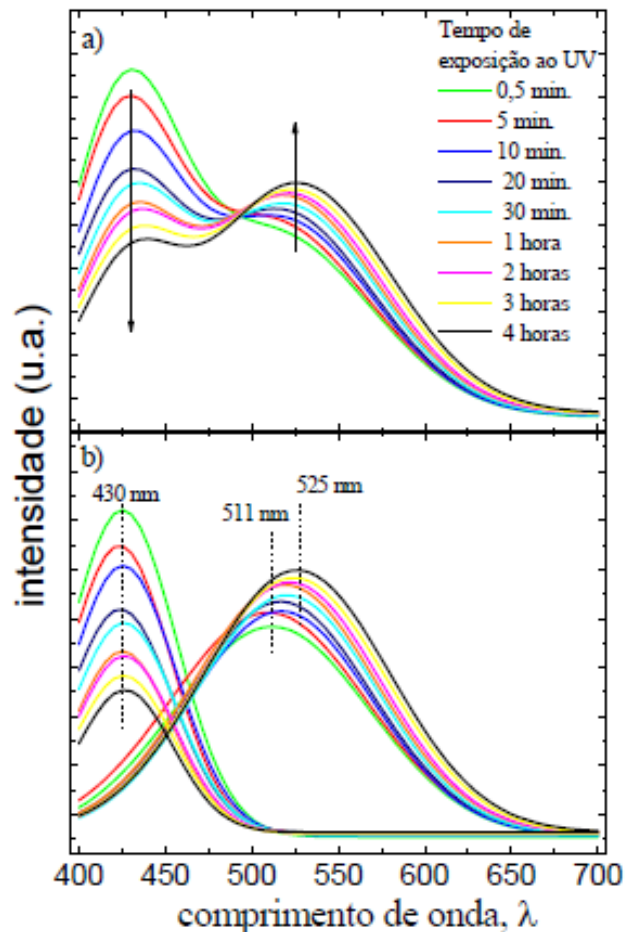


Figura 12 - Espectros de luminescência  $\text{Cu}^{2+}$  em filmes de  $20\%[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n-80\% \text{Sb}_2\text{O}_3$  com 2% de  $\text{CuO}$ . a) Deconvolução gerada por duas curvas gaussianas b) Curvas gaussianas independentes em 430nm e aproximadamente 520nm, utilizadas na deconvolução.<sup>16</sup>

A banda de emissão em torno de 430 nm é atribuída a íons  $\text{Cu}^{2+}$  isolados enquanto que a banda em torno de 525 nm é atribuída a formação de pares ( $\text{Cu}^{2+}-\text{Cu}^{2+}$ ), como reportado para vidros fosfatos e também em compostos a base de fosfatos ( $\text{CuZr}_2(\text{PO}_4)_3$ )<sup>25 27</sup>.

O deslocamento dessa banda de 511 para 527 nm está relacionado com uma compressão tetragonal do campo cristalino octaédrico ao redor do cobre, alterando a estrutura de níveis de energia desse íon.



Com estes resultados podemos verificar que a formação de pares  $\text{Cu}^{2+}\text{-Cu}^{2+}$  durante a irradiação causando queda na intensidade de luminescência em 430 nm e aumento de intensidade da banda em 525 nm, mostra que o efeito de fotocontração introduz mudanças na estrutura do material, e estas mudanças ocorrem a nível de campo cristalino local, como observado através das medidas de luminescência.

A formação de dímeros de  $\text{Cu}^{2+}$  também pode ser interpretada como a aproximação e aumento de interações dipolares entre estes íons na estrutura devido ao efeito de fotocontração, ou alterações estruturais em aglomerados pré-existentes de cobre.

Este resultado pode ser discutido em termos de aproximação (formação de novas ligações químicas entre grupos fosfato) de cadeias de fosfatos após irradiação UV, causando uma aproximação de íons que estejam localizados intersticialmente.

Medidas complementares de RPE<sup>24</sup> concluíram que os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  estão coordenados em numa estrutura octaédrica axialmente distorcidas.

Esses resultados consideraram também os íons de  $\text{Cu}^{2+}$  coordenados por átomos de oxigênio terminais e deram indicações que  $\text{Cu}^{2+}$  está substituindo o  $\text{Sb}^{3+}$ , que também se situa em sítio octaédrico na estrutura do vidro, como ilustra a figura 13.

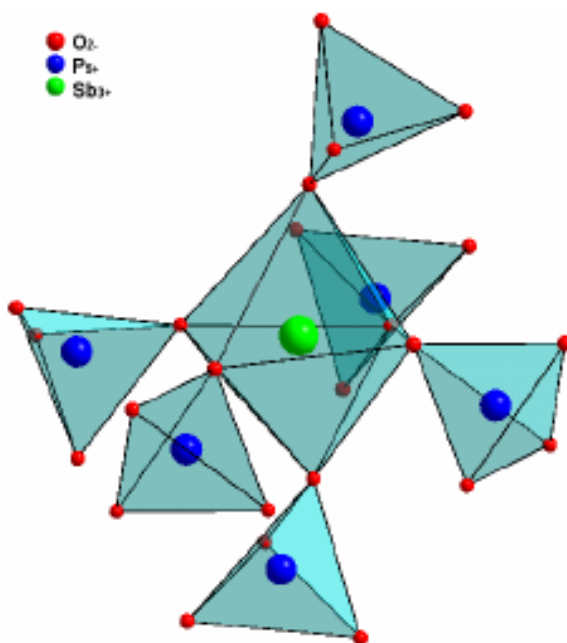


Figura 13 - Estrutura a curto alcance para os vidros de  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$  mostrando um átomo de Sb em sítio octaédrico cercado por seis tetraedros de  $\text{PO}_4$ . Sendo que o  $\text{Cu}^{2+}$  ocuparia o lugar do Antimônio.<sup>24</sup>

Também foi verificado através da técnica de XPS<sup>16</sup> (X-ray Photoelectron Spectroscopy) em filmes irradiados no UV por 6 horas com 5 W/cm<sup>2</sup> (100 mW) que a concentração de fósforo caía drasticamente de 7,89 para 2,91at% e a concentração de oxigênio aumenta de 55,71 para 58,42 at%.

Estes resultados são suportados pelas medidas de RBS (Rutherford Backscattering Spectrometry) e WDX (Wavelength Dispersive of X-ray) que indicaram perda de fósforo e ganho de oxigênio após a irradiação.

Estes efeitos são denominados fotosublimação (no caso de perda de fósforo) e foto-oxidação (no caso de adsorção de oxigênio) e já foram reportados por vários autores<sup>28 29 30 31</sup>.

Considerando a produção dos filmes por evaporação com canhão de elétrons como beneficiadora da formação de filmes deficientes em oxigênio, devido à dissociação do Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> durante o processo de aquecimento e evaporação do material, que ocorre na deposição, causando a formação de partículas de antimônio metálico dissolvidas na estrutura do filme<sup>16</sup>.

Foi verificado nas medidas de XPS uma fração de 5% de antimônio metálico (Sb<sup>0</sup>) no filme, e após a irradiação com laser UV essa fração desaparece. Logo considerou-se que o aumento na quantidade de oxigênio no filme está relacionado principalmente com a foto-oxidação de partículas de Sb<sup>0</sup> sendo convertidas em Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> pela ação da irradiação UV.

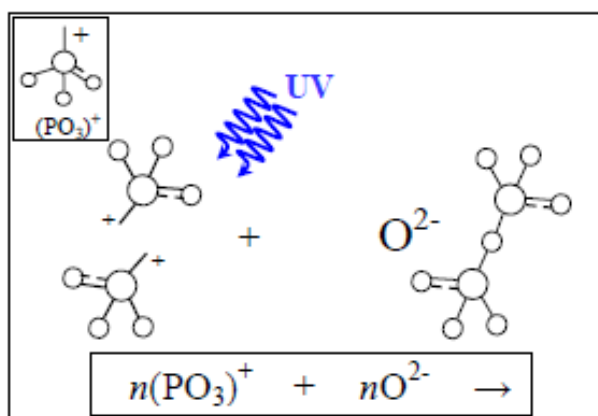
Informações complementares obtidas a partir dos dados de XANES<sup>16</sup>, indicam a ocorrência do aumento do comprimento das cadeias de grupos fosfatos (polimerização) nos filmes irradiados, e essa mudança mostrou-se mais acentuada quanto maior o tempo de exposição ao laser UV.

Assim, a justificativa da ocorrência da fotocontração nos filmes após irradiação no UV foi devido à fotopolimerização (diminuição de vazios intersticiais pela conexão entre grupos moleculares fosfatos), fotosublimação (perda superficial de fósforo) e fotooxidação (devido à adsorção de oxigênio).

Um modelo para explicar o efeito de fotocontração em filmes [Sb(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>-Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> após exposição ao laser UV foi sugerido<sup>16</sup> baseado na presença de vazios estruturais intermoleculares em filmes<sup>32</sup>, sendo relacionados à presença de centros deficientes em oxigênio susceptíveis à excitação por fótons e na quebra de ligações instáveis e formação de novas espécies moleculares.<sup>33</sup>

O efeito de fotopolimerização estrutural induzida por luz foi extensivamente estudado<sup>34</sup>. Os efeitos fotoinduzidos são potencializados quando o material é irradiado em atmosfera de oxigênio<sup>33</sup>, devido à adsorção de  $O^{2-}$  por centros deficientes em oxigênio e conseqüente formação de novas espécies moleculares causando polimerização estrutural.

A Figura 14 mostra um esquema proposto para os filmes estudados, em relação ao efeito de fotopolimerização de centros deficientes em oxigênio,  $(PO_3)^+$ , pela reação com  $O^{2-}$  após irradiação com UV e formação de cadeias de grupos  $(PO_3)_n$ .



**Figura 14 - Esquema do efeito de fotopolimerização de centros deficientes em oxigênio  $(PO_3)^+$ , pela reação com  $O^{2-}$  após irradiação com UV e formação de cadeias de  $(PO_3)_n$ , em filmes de  $[Sb(PO_3)_3]_n-Sb_2O_3$ .**<sup>16</sup>

Um modelo mais abrangente para o efeito de fotocontração é descrito na figura 15 que considera: a) a presença de centros deficientes em oxigênio e regiões de vazios estruturais; b) Adsorção de  $O_2$  seguido da fotopolimerização estrutural; c) conexão e aproximação entre cadeias de fosfatos; d) fotocontração estrutural

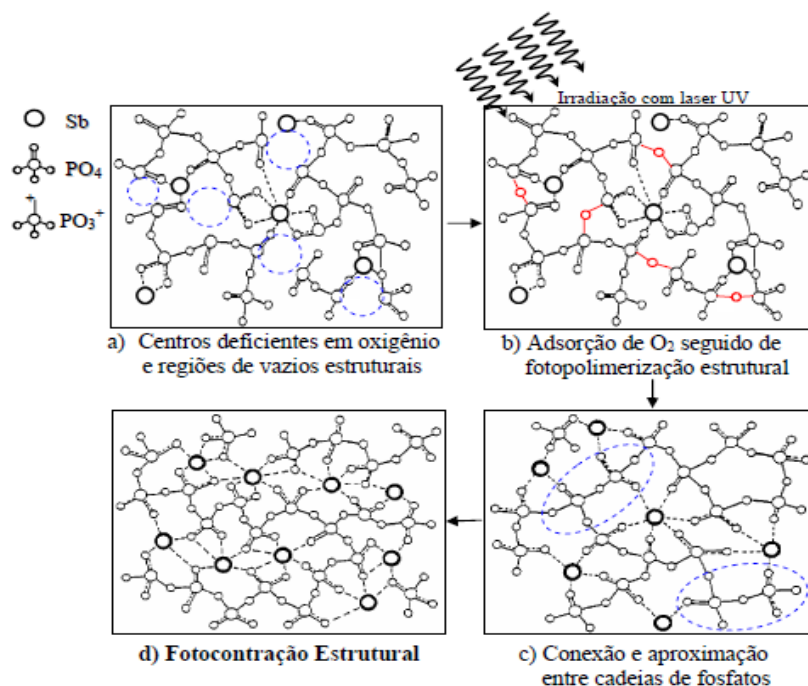


Figura 15 - ilustra o modelo de forma mais abrangente para o efeito de fotocontração, considerando: a) a presença de centros deficientes em oxigênio e regiões de vazios estruturais b) Adsorção de O<sub>2</sub> seguido da fotopolimerização estrutural; c) conexão e aproximação entre cadeias de fosfatos; d) fotocontração estrutural.<sup>16</sup>

### 1.3.2. Danos causados por radiação

Para estudar os fenômenos fotoinduzidos utilizando uma radiação de maior energia além da radiação UV em filmes  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , o emprego de Raio-X foi o mais indicado.

A incidência de Raio-X no material, que é considerada radiação ionizante, pode provocar a formação de novos defeitos na estrutura amorfa, opostamente ao caso da radiação UV, e podemos esperar tanto a ocorrência de mudanças iônicas, eg.  $\text{Cu}^{2+}$  passar a ser Cu atômico e/ou  $\text{Cu}^+$ , como também, pela compensação de cargas, uma possível criação de outros defeitos que podem ser estudados pelas técnicas disponíveis em nossos laboratórios.

O estudo dos efeitos causados pelo Raio-X sobre o sistema vítreo  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$  dopados com CuO, é algo novo e devido aos danos provocados

pela radiação, várias modificações nas propriedades podem se pronunciar e resultar em novas aplicações.

A utilização do material disposto na forma de filmes foi motivada pela crescente necessidade de miniaturização de dispositivos. Assim buscamos a interpretação dos fenômenos fotoinduzidos estudando a morfologia e estrutura de filmes.

#### 1.4. Objetivos

- Produzir e caracterizar filmes do sistema  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n - \text{Sb}_2\text{O}_3$  dopados com CuO e  $\text{Cu}_2\text{O}$  e sem dopagem.
- Verificar as mudanças estruturais fotoinduzidas ocorrentes no material após a incidência da radiação ionizante.
- Utilizar também o material na forma de *bulk* para auxiliar nossa compreensão dos resultados.
- Comparar resultados obtidos dos filmes irradiados com Raios – X e os já existentes, para o material iluminado em outra faixa do UV, buscando entender as transformações desencadeadas e os novos efeitos manifestados.

## 2. Metodologia

### 2.1. Preparação dos vidros

Os vidros precursores que foram enviados pelo pesquisador Dr. Fábio Simões De Vicente, do Departamento de Física da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, produzidos através da preparação do  $\text{SbPO}_4$  utilizando-se a mistura de  $20\text{H}_3\text{PO}_4 + 1\text{SbCl}_3$ , a partir da qual foi obtido um pó cristalino com uma única fase de  $\text{SbPO}_4$  de acordo com a reação:

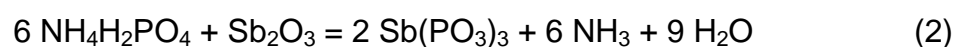


O  $\text{SbCl}_3$  foi dissolvido diretamente em  $\text{H}_3\text{PO}_4$  concentrado e a reação ocorreu durante quatro dias em constante agitação, em um béquer plástico. Após a reação foi retirado o excesso de ácido e o precipitado foi lavado até se obter pH 7,0.

Finalmente o pó de  $\text{SbPO}_4$  foi seco em estufa por 4h a temperatura de  $180^\circ\text{C}$  e tratamento térmico em forno por 2h a  $250^\circ\text{C}$  e 24h a  $450^\circ\text{C}$  para eliminar a água residual e aumentar a cristalinidade do pó. <sup>16</sup>

Nesta etapa foi iniciada a fabricação do Polifosfato de Antimônio,  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ , o qual foi utilizado na produção do sistema vítreo a base de polifosfato e óxido de antimônio.

Este precursor pode também ser obtido com o tratamento térmico a  $900^\circ\text{C}$  do ortofosfato de antimônio,  $\text{SbPO}_4$ . Porém, outro processo mais simples para obtenção do polifosfato foi realizado através da reação descrita a seguir:



O  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (grau analítico, Acros 99%) foi pulverizado com o  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  (grau espectral, Acros 99+ %) em almofariz de ágata e colocado em um cadinho de carbono vítreo para tratamento térmico a  $200\text{ }^\circ\text{C}$  por 2 horas e  $500\text{ }^\circ\text{C}$  por 10 horas.

Após a eliminação da amônia e água, foi obtido um liquido transparente a  $500\text{ }^\circ\text{C}$ . Subindo-se a temperatura até  $700\text{ }^\circ\text{C}$  o  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$  foi vertido sobre um molde de aço inox. O  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$  puro é um vidro visualmente transparente e altamente higroscópico e deve ser imediatamente utilizado após a preparação, ou armazenado em atmosfera de  $\text{N}_2$ .

### 2.1.1. Processos de fusão e recozimento

Após a pesagem dos materiais as quantidades estequiométricas de  $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$  e  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  foram colocadas em um cadinho de carbono vítreo e fundidos a  $900\text{ }^\circ\text{C}$ .

Para a fusão foi utilizado um forno tubular com capacidade para operar até  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ , construído em nosso laboratório composto por um suporte tubular de alumina onde foi enrolada uma resistência espiral de Kanthal para  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . A Figura 16 mostra o forno, os cadinhos, e os moldes utilizados para a produção dos vidros.

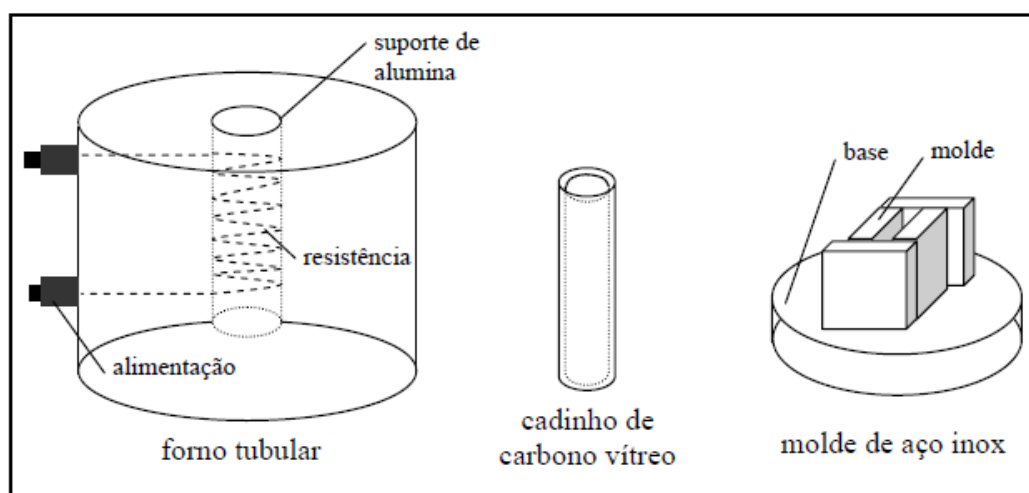


Figura 16 - Forno tubular, cadinho de carbono vítreo, e molde de aço inox, utilizados na fusão dos vidros.<sup>35</sup>

A mistura depois de fundida a 900 °C permaneceu 30 minutos nesta temperatura para homogeneização, sendo vertida em moldes de aço inox pré-aquecido a 300 °C.

Logo em seguida os vidros eram levados a tratamento térmico a 250 °C por 8 horas para eliminação completa de tensões. Placas de vidro com dimensões de 10 x 10 x 4 mm<sup>3</sup>, livres de trincas ou incrustações foram obtidas.

Após o recebimento das amostras que tiveram a produção descrita acima, deu-se a fase de preparação óptica que consistiu de início na lapidação com lixas de 180 a 1200 e posterior polimento óptico, feito sobre pano para polimento metalográfico utilizando pastas de alumina de 1µm até 0,05µm.

Foram produzidos também vidros dopados com 2% , 3% e 15% de CuO e 2%, 6% de Cu<sub>2</sub>O. Que foram utilizados na forma de *bulk* e também para produção de filmes.

## 2.2. Preparação dos filmes

Os filmes do sistema vítreo 20% (Sb(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>n</sub>-80% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> dopados ou não com CuO e Cu<sub>2</sub>O foram produzidos pelo processo deposição física de vapor (PVD) em nossos laboratórios.

No processo de PVD, é interessante tratar de alguns tópicos fundamentais do processo de formação e crescimento do filme sobre o substrato em decorrência da vaporização de um material.<sup>35</sup>

Durante a formação do filme alguns processos, devido à acomodação térmica dos átomos ou moléculas sobre o substrato, ocorrem na seguinte seqüência:

- Difusão de átomos ou moléculas na superfície do substrato
- Formação de núcleos
- Crescimento de núcleos formando ilhas
- Coalescência de ilhas
- Crescimento contínuo do filme



### *Processo de nucleação*

Trata-se da colisão das moléculas ou átomos do material evaporado sobre o substrato. Ao colidirem com o substrato, as partículas podem sofrer colisão elástica ou serem adsorvidas pelo substrato, ou serem adsorvidas e depois re-evaporadas.

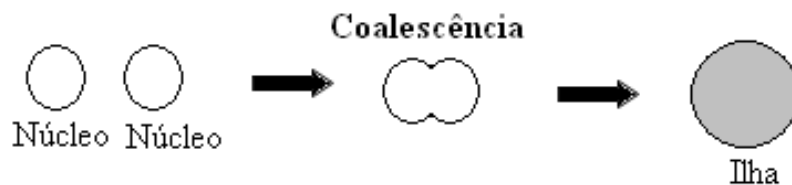
Tais fenômenos dependem dos seguintes fatores: coeficiente de acomodação, que depende da temperatura da fonte de evaporação e da temperatura do substrato; a concentração de partículas adsorvidas, que depende da taxa de evaporação.

### *Crescimento dos núcleos*

Nucleação e crescimento muitas vezes ocorrem simultaneamente durante a formação do vidro, sendo que o crescimento dos núcleos é tridimensional, enquanto que o processo de crescimento paralelo ao substrato é maior, devido aos rápidos processos de difusão sobre a superfície do substrato.

### *Coalescência*

Tal processo ocorre quando dois núcleos se encontram próximos um do outro e pode ser ilustrado pela Figura 17.



**Figura 17 - Processo de formação de uma ilha a partir da coalescência de dois núcleos<sup>35</sup>**

Nesse processo a energia do sistema diminui e as grandes ilhas crescem mais rapidamente enquanto que as pequenas desaparecem devido à coalescência com as maiores.

No caso da evaporação de vidros, muitas vezes o coeficiente de difusão superficial é baixo, de forma que o efeito da coalescência é menor.

Como consequência, os filmes, resultantes da evaporação dos vidros, apresentam maior porcentagem de vazios estruturais e estrutura colunar.

A deposição dos vidros é realizada através de um feixe de elétrons, que permite a evaporação de grande variedade de materiais que possuam desde pontos de fusão mais baixos até materiais com altíssimos pontos de fusão, com grande controle sobre o processo de deposição.

Para o processo de deposição dos filmes foram utilizados substratos de vidro soda-lima(lamina de microscópio) previamente limpos.

O processo de limpeza consiste das seguintes etapas:

- banho em água régia;
- banho com água deionizada;
- banho em acetona no ultra-som;
- novo banho em água deionizada;
- secagem, feita com jato de nitrogênio seco.

O vidro a ser evaporado é depositado em um cadinho de Tântalo, temperatura de fusão de aproximadamente 2996°C, que é colocado no canhão de elétrons. Os substratos se encontram num suporte a 15 cm acima do cadinho.

Feito isso a campânula é fechada e inicia-se o processo de vácuo, que é feito inicialmente com a bomba mecânica até que a pressão no interior da campânula seja de ~100 mTorr.

A continuação entra em operação a bomba difusora, à qual posteriormente coloca-se nitrogênio líquido na armadilha da difusora e espera-se o vácuo atingir um valor de até  $4 \times 10^{-6}$  Torr.

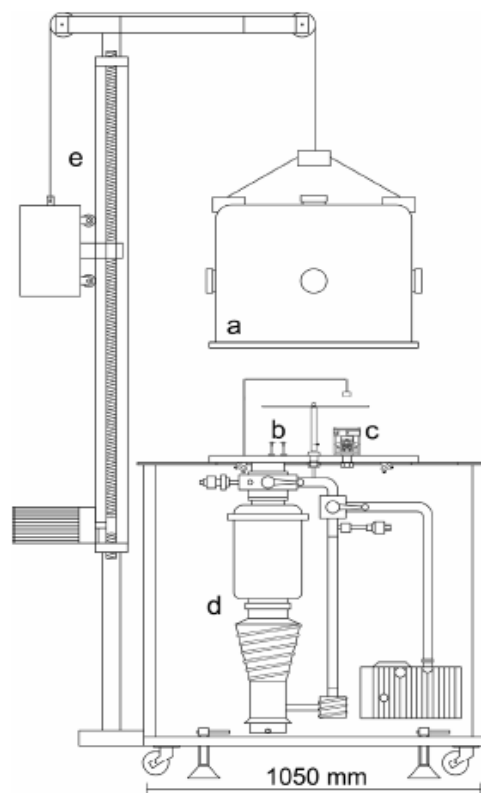
Na seqüência, liga-se o sistema de refrigeração do canhão de elétrons. Este canhão é acionado com uma tensão de 5,5 KV, para acelerar o feixe sobre o vidro precursor que está no cadinho.

A corrente do feixe é aumentada gradativamente até observar o início da evaporação geralmente em 5,8 KV e atingindo uma corrente de 9 mA.

Com base neste procedimento, conseguimos obter filmes com espessuras que variam de cerca de 200 nm a 8 µm variando-se o tempo de deposição.

O sistema de evaporação está descrito na figura 18 abaixo, onde temos:

- (a) câmara de evaporação;
- (b) eletrodos para evaporação resistiva;
- (c) canhão de elétrons;
- (d) sistema de vácuo;
- (e) sistema para elevação da câmara.



**Figura 18 - Ilustração do sistema de evaporação<sup>35</sup>**

Após a produção dos filmes, estas amostras foram submetidas a análises morfológicas para verificação da homogeneidade estrutural, espessura e condições iniciais da superfície através de medidas de perfilometria e difração de Raio-X.

## **Irradiação dos filmes**

Depois de verificado a espessura inicial e condições de homogeneidade (perfilometria), os filmes foram irradiados utilizando uma fonte de Raio-X da Müller modelo MG 150, pertencente ao Grupo de Polímeros do Instituto de Física da USP, com potência constante de 80 KV e 10 mA , com o intuito de provocar mudanças fotoestruturais entre outros defeitos.

Amostras com diferentes espessuras foram iluminadas durante tempos diversos, para análise dos efeitos decorrentes da incidência desta radiação no material.

## **2.3. Caracterização das amostras**

Para a investigação dos efeitos fotoinduzidos por Raio-X nos filmes de 20%  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n$ -80%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  é necessário a obtenção de alguns parâmetros como espessura dos filmes antes e após da irradiação para a verificação de possíveis mudanças volumétricas, através da técnica de perfilometria, a análise da estrutura cristalina do filme após sua formação e também após irradiação por Difração de Raio-X, a energia do bandgap obtida através de espectros de absorção, a simetria do sítio onde o dopante está inserido, no nosso caso o  $\text{Cu}^{2+}$ , pela medida de EPR (Electron Paramagnetic Resonance) e ordenamento das cadeias através das medidas de SFG(espectroscopia por Geração de Soma de Freqüências).

### **2.3.1. Perfilometria**

A variação do relevo linear da amostra é medida através do movimento de uma ponta de diamante que varre a superfície, onde a velocidade de varredura e o nivelamento podem ser controlados durante a medida.

As medidas são registradas na forma gráfica da espessura (relevo) *versus* distancia percorrida pela agulha. Não é necessária uma preparação prévia das amostras e estas não são danificadas pela ponta diamantada.

As medidas de espessuras de filmes e a variação de espessura devido à fotoexpansão, após a irradiação em filmes, foram feitas utilizando um perfilômetro Dektak 150 da Veeco com precisão de 1 nm.

### 2.3.2. Difração de Raio-X (XRD)

A difração de Raio-X consiste em incidir um feixe de Raio-X monocromático sobre uma amostra e verificar o padrão de difração gerado pelos planos ou “arranjos” atômicos da amostra durante a passagem de radiação para diferentes ângulos de incidência.

Esta técnica para a caracterização de vidros é geralmente utilizada para identificar a formação ou não de fases cristalinas.

Em difratogramas padrões de materiais vítreos é observada a presença de um “halo” difuso de difração, pois a ausência de periodicidade na rede vítrea não permite a existência de máximos definidos de difração. Este “halo” pode ser atribuído à ordem de curto alcance (10-15 Å) existente nos vidros.

A técnica de difração de Raio-X também é muito utilizada para identificar diferentes fases durante processos de cristalização em vidros como seqüência de cristalização de fases. A partir daí é possível interpretar os mecanismos de formação e cristalização, além de propiciar conclusões quanto à estrutura inicial do vidro<sup>36</sup>.

Para caracterização dos vidros utilizou-se um difratômetro de Raio-X da Rigaku Rotaflex, 200B que opera com radiação da linha  $K_{\alpha}$  de emissão do Cu comprimento de onda de 1,5406 Å.

Os espectros foram obtidos num intervalo angular com  $2\theta$  variando de 5 a 80 graus com resolução de 0,02 graus e tempo de varredura de 1 grau por minuto.

### 2.3.3. Espectroscopia óptica de Absorção

A absorção ocorre quando um feixe de luz atravessa um material de determinada espessura e parte da luz é absorvida sendo que a intensidade do feixe que passa pelo material é diminuída por um fator que pode ser medido.

O fenômeno de absorção no UV-Vis está relacionado diretamente ao fenômeno de transição eletrônica dos átomos que compõem o material.

Quando um feixe de luz passa por um material os átomos absorvem parte da luz ficando excitados, ou seja, os elétrons passam para níveis de maior energia e decaem posteriormente emitindo radiação com energia menor do que a radiação incidente.

A absorção é descrita pela lei de Lambert:

$$I = I_0 e^{-\alpha x} \quad (3)$$

Onde  $I_0$  é a intensidade radiação incidente sobre a amostra,  $I$  é a intensidade da radiação transmitida e  $x$  é a espessura da amostra.

A absorção óptica  $A$ , é definida como  $-\log(I/I_0)$ , sendo o coeficiente de absorção óptica dado por:

$$\alpha = \left[ \frac{-\log \frac{I}{I_0}}{0,43x} \right] = 2,303 \frac{A}{x} \quad (4)$$

Realizamos medidas de absorção no espectrofotômetro Cary 17 da Varian que opera na faixa de 185 a 2500nm.

O Cary é composto por duas fontes de luz e dois detectores para cobrir toda região de operação. Uma lâmpada de Tungstênio é utilizada para a região do visível e infravermelho (Vis-IR) e uma lâmpada de Deutério para região do ultravioleta (UV).

Os detectores são uma fotomultiplicadora com resposta na faixa do UV-Vis e um detector de PbS com resposta na região do IR.

Outra parte importante é o sistema divisor de feixe, o qual divide o feixe de luz selecionado pelo monocromador em dois, sendo que um passa pela amostra e o outro que serve como referência.

### 2.3.4. Determinação do bandgap

O estudo do espectro de absorção óptica tem sido um dos métodos mais produtivos no desenvolvimento e entendimento da estrutura e energia do bandgap de materiais amorfos.

A partir desse espectro, o coeficiente de absorção visto na equação 4 pode ser calculado <sup>37</sup>.

Os espectros de absorção foram medidos considerando-se a faixa de comprimento de onda de 300 a 1000 nm. Nota-se que nessa região ocorrem as transições eletrônicas dos elétrons da banda de valência para a banda de condução.

Na região de alta absorção, onde esta está associada às transições entre a banda de valência e de condução, o coeficiente de absorção é dado pela seguinte expressão<sup>38 39</sup> :

$$\alpha(\nu) = \frac{B}{E} (E - E_g)^{\frac{1}{2}} \quad (5)$$

onde  $B$  é uma constante,  $E_g$  é o bandgap óptico,  $\alpha(\nu)$  é o coeficiente de absorção na frequência  $\nu$  e  $E$  é a energia da luz incidente ( $E = h \nu$ , sendo  $h$  a constante de Planck).

Na expressão (5), a dependência do coeficiente de absorção com a raiz quadrada da energia do bandgap é válida para as transições diretas, ou seja, transições com conservação do momento.

O valor de  $E_g$  de qualquer material amorfo é obtido da representação gráfica de  $(\alpha E)^{1/2}$  versus  $E$  através da extrapolação da região linear de alta absorção até o ponto que corta o eixo das abscissas.

### 2.3.5. Ressonância Paramagnética Eletrônica (RPE)

A Ressonância Paramagnética Eletrônica (Electron Paramagnetic Resonance-EPR), é um ramo da espectroscopia onde radiação eletromagnética (usualmente microondas) é absorvida por moléculas, íons, ou átomos que possuam elétrons com spins desemparelhados.

Um grande número de materiais contém elementos paramagnéticos, que podem ser desde íons de metais de transição, impurezas em semicondutores, ou até elétrons aprisionados em defeitos estruturais gerados por radiação.

Um dos fundamentos da técnica de RPE é a identificação das espécies químicas estudadas. Em casos onde duas ou mais espécies paramagnéticas coexistem, as linhas espectrais de cada espécie podem ser simultaneamente observadas.

Esta capacidade da técnica de RPE é resultado da grande sensibilidade do momento magnético de spins eletrônicos a campos magnéticos locais na amostra. Estes campos geralmente surgem de momentos magnéticos nucleares dos vários núcleos atômicos presente no meio.

Como exemplo podemos citar átomos intersticiais (ou íons) dentro de um cristal ou matriz vítrea, ou núcleos dentro de uma estrutura molecular que também contém elétrons desemparelhados.

A técnica de RPE é muito sensível à natureza eletrônica da matéria, com capacidade de detectar concentrações de spins de ppb (partes por bilhão). Na prática este limite de detecção é um pouco afetado pelos efeitos de largura de linhas espectrais. Dessa forma a técnica de RPE permite o estudo de estruturas internas com grandes detalhes.

No RPE a amostra é imersa em um campo magnético que pode ser variado até  $10^4$  Gauss (1 Tesla =  $10^4$  Gauss) e exposta à radiação de microondas (GHz), onde se mede a absorção de microondas pelos elétrons da amostra.

Pela aplicação do campo magnético B sobre um material contendo espécies paramagnéticas, o momento magnético individual que surge via spin eletrônico de elétrons desemparelhados pode ser orientado paralelo ou antiparalelo ao campo



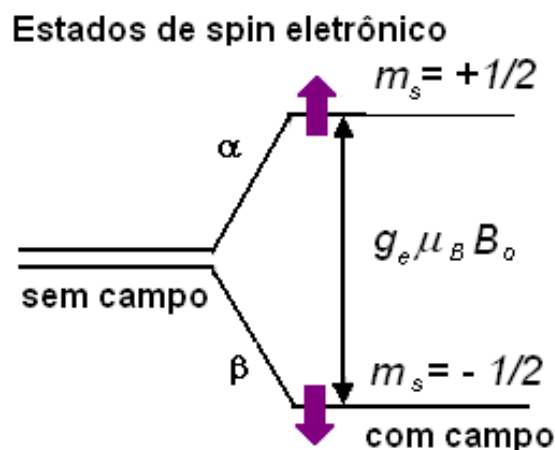
aplicado. Isto cria níveis distintos de energia para elétrons desemparelhados, gerando absorção de microondas.

A condição de ressonância ocorre quando o campo magnético e a frequência de microondas coincidem, isto é, quando a energia de microondas corresponde à diferença de energia  $\Delta E$  entre dois estados de spin eletrônicos como mostra a Figura 19.

A equação que descreve a absorção de microondas entre dois estados de spin eletrônicos é dada por:

$$\Delta E = h\nu = g_e \mu_B B_0 \quad (6)$$

onde  $h$  é a constante de Planck,  $\nu$  é a frequência de microondas,  $g_e$  é o fator Zeeman,  $\mu_B$  o magnéton de Bohr e  $B_0$  é o campo magnético aplicado.



**Figura 19 - diferença de energia entre dois estados de spin eletrônicos gerados pela aplicação de campo magnético  $B$ .**<sup>24</sup>

Os espectrômetros consistem de um eletroímã com fontes de alimentação para gerar e modular um campo magnético uniforme, e também componentes que geram e detectam a radiação de microondas.

Os espectros de RPE são geralmente apresentados na forma da primeira derivada do sinal de absorção de microondas em função do campo magnético aplicado, e pela interpretação dos espectros é possível extrair informações estruturais da amostra analisada.

As medidas de RPE foram realizadas em colaboração com o Dr José Fernando de Lima do Grupo de Biofísica do IFSC.

Os espectros de RPE de onda contínua (CW) e pulsado (ESEEM – Electron Spin Echo Envelope Modulation) foram obtidos em um espectrômetro Bruker Elexsys E-580 FT/CW X-band equipado com controlador de temperatura Oxford para a faixa de temperatura de 4-300K.

Vidros dopados com  $\text{Cu}^{2+}$  na forma de pó e filmes na forma de pó do mesmo sistema irradiado e não irradiado com Raio-X foram medidos.

O íon  $\text{Cu}^{2+}$  foi utilizado como sonda estrutural nos vidros e filmes por ser um íon paramagnético que apresenta intenso sinal de RPE .

A concentração de  $\text{Cu}^{2+}$  incorporada no sistema vítreo foi de 3 mol%, para garantir filmes com concentração de cobre razoável após as perdas inerentes do processo de deposição de filmes por canhão de elétrons.

### 2.3.6. Espectroscopia SFG de superfícies

A fim de verificar a geração de uma possível modificação na orientação nas moléculas da interface dos filmes 20%  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n$ -80%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopados com  $\text{Cu}^{2+}$  após a irradiação com Raio-X utilizamos a técnica de SFG( espectroscopia por Geração de Soma de Freqüências).

SFG é uma técnica óptica não-linear de segunda ordem onde se faz incidir dois feixes de laser, um no visível de freqüência  $\omega_{\text{vis}}$  e outro no infravermelho de freqüência  $\omega_{\text{IR}}$  sintonizável, que se superpõem na interface (ou superfície) entre dois meios e geram um sinal de SFG de freqüência  $\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}$  (ver Figura 20). O sinal é proporcional ao quadrado da susceptibilidade não-linear de segunda ordem

$$\chi_s^2 (\omega_{\text{SFG}} = \omega_{\text{vis}} + \omega_{\text{IR}}).$$

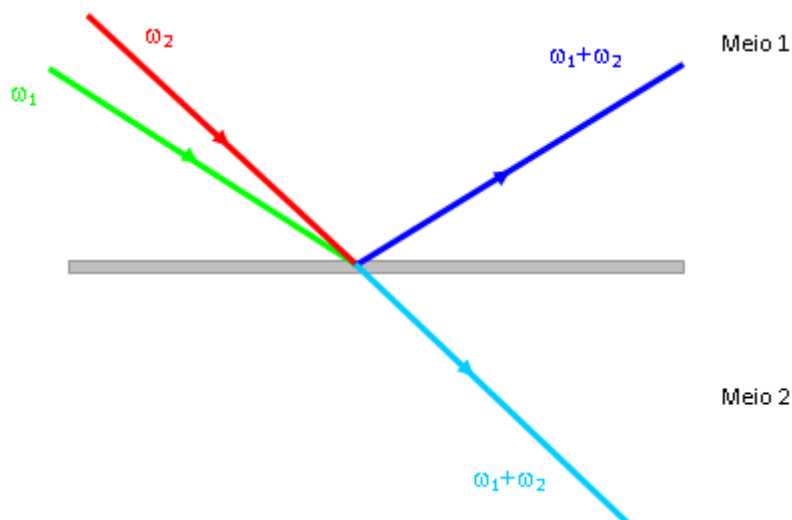


Figura 20 - Geração de soma de frequência numa interface.

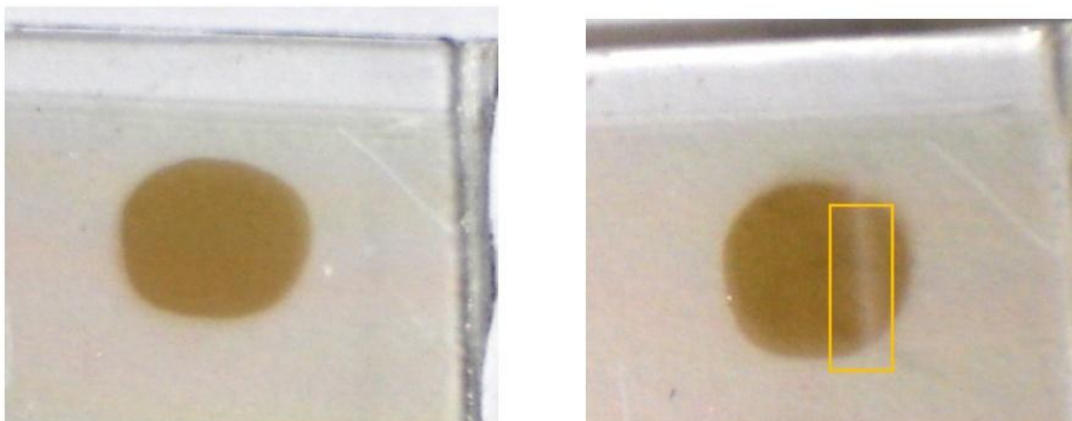
Como um processo de segunda ordem, ele é proibido em meios com simetria de inversão na aproximação do dipolo elétrico, mas permitido em interfaces, onde a simetria é quebrada. Isto permite a detecção de moléculas apenas da interface, discriminando-as do volume (especificidade a interfaces).

Quando o feixe infravermelho se aproxima de um modo normal de vibração das moléculas da interface, o sinal de SFG aumenta ressonantemente. No entanto, se as moléculas na interface adquirirem uma orientação nula ou randômica, o sinal SFG é nulo. É preciso, portanto que as moléculas possuam uma orientação média resultante para termos uma ressonância em SFG.<sup>40,41,42</sup>

Os espectros SFG obtidos durante a realização deste estudo foram obtidos utilizando-se um espectrômetro comercial da Ekspla (Lituânia) instalado no Laboratório de Espectroscopia Não-linear de Interface, que funciona sob a coordenação do Prof. Dr. Paulo B. Miranda, do Grupo de Polímeros “Prof. Benhard Gross”, IFSC/USP.

### 3. Resultados

O primeiro efeito notado visivelmente sobre as amostras na forma de filmes foi o fotoescurecimento quando submetidos aos Raio-X, como pode ser observado na Figura 21. Como se nota, ocorre fotoescurecimento na região irradiada, que aparentemente é uniforme, e cuja intensidade depende do tempo de exposição. Contudo, o mesmo escurecimento foi observado para o substrato irradiado com Raio-X. Nas nossas medidas, usamos uma máscara de chumbo com uma abertura circular de 3 mm de diâmetro para delimitar a região a ser exposta.



**Figura 21 - Esquerda: amostra depois de irradiada com Raio-X durante 1h; Direita: demonstração do clareamento que ocorre após incidência de um feixe MLVI de um laser de  $Kr^+$ .**

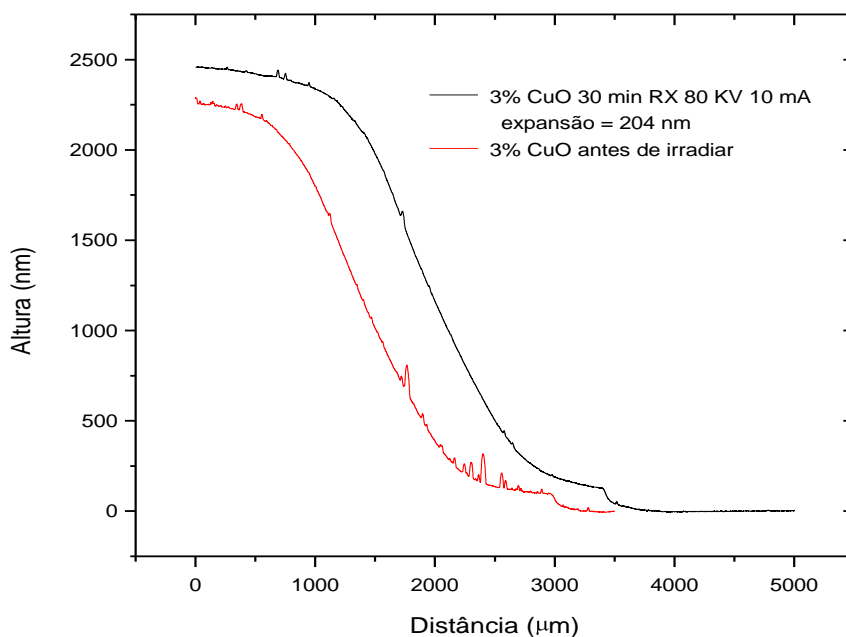
Outro efeito bastante interessante foi o fotocclareamento que ocorre quando o local inicialmente escurecido é submetido ao feixe rasante MLVI como pode ser observado a partir da Figura 21 (direita). Nesta, o filme de  $2,4 \mu\text{m}$  foi irradiado com 250 mW durante 10 min para a obtenção do clareamento.

### 3.1. Caracterização estrutural

#### 3.1.1. Medidas de perfilometria

O perfil (relevo) das amostras foi caracterizado através de medidas de perfilometria. Os resultados mostraram que as amostras de filmes 20%  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n$ -80%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  dopadas com 3%  $\text{CuO}$  apresentam o efeito de fotoexpansão.

Na Figura 22, o efeito de fotoexpansão pode ser notado para uma amostra de 2,25  $\mu\text{m}$  de espessura que ficou exposta durante 30 min ao Raio-X (80 KV, 10 mA), observando-se a ocorrência de 204 nm de fotoexpansão.

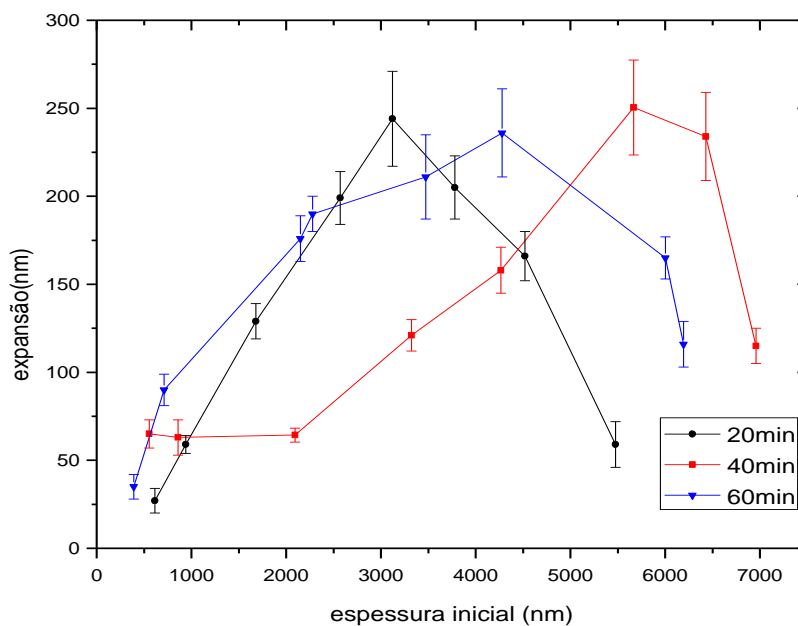


**Figura 22 - Medida de perfilometria para filmes 20% $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n$  -80%  $\text{Sb}_2\text{O}_3$  e 3% de  $\text{CuO}$  expostos ao Raio-X durante 30 min.**

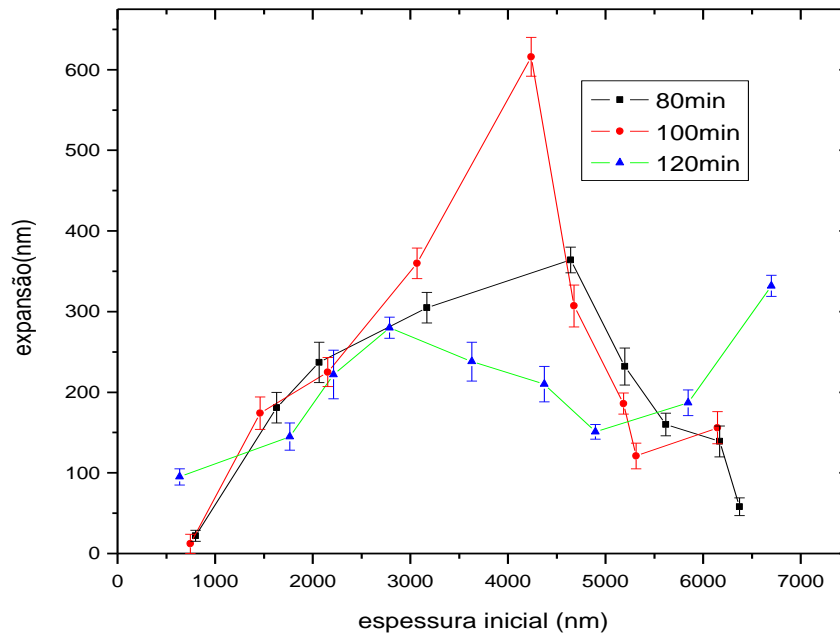
Foi analisada também a dependência dessa variação volumétrica em função do tempo de exposição e espessura inicial das amostras. Verificamos, através de medidas de perfilometria, o valor da fotoexpansão sobre diversas amostras de filmes

20%(Sb(PO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>)<sub>n</sub> - 80% Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> e 3% de CuO, com espessuras diferentes e irradiadas com Raio-X (80 KV, 10 mA). Observamos a existência de um comportamento bem definido e reprodutível para a expansão em determinadas espessuras.

As Figuras 23 e 24 mostram a expansão absoluta, em nanômetros, para filmes irradiados com Raio-X para diversos tempos de exposição. Para todos os tempos estudados, a fotoexpansão é crescente até um patamar e posteriormente decai para espessuras maiores.



**Figura 23 - Medida da fotoexpansão através da perfilometria para diferentes tempos de exposição (20 min, 40 min, 60 min) ao Raio-X.**



**Figura 24 - Medida da fotoexpansão através da perfilometria para diferentes tempos de exposição (80 min, 100 min, 120 min) ao Raio-X.**

Para espessuras de até aproximadamente 3  $\mu\text{m}$ , a expansão é influenciada pela quantidade de material contido no filme. Contudo, para espessuras maiores ocorre a saturação do efeito de expansão (máximo) e subsequente minimização dos valores de volume expandido.

### 3.1.2. Difração de Raio-X

Para verificar o caráter amorfo (ou cristalino) dos vidros fosfatos fornecidos, bem como de alguns filmes utilizados neste trabalho, realizamos medidas de Difração de Raio-X.

A Figura 25 mostra as medidas obtidas para amostras na forma de *bulk* e de filme. À primeira vista, devido à ausência de periodicidade, as duas formas se

apresentam amorfas. Portanto, não há indícios de fases cristalinas no material, mesmo quando o filme é irradiado com Raio-X.

O grau de oxi-redução do Cu parece não afetar o caráter estrutural (amorfo) dos vidros, como pode ser notado para amostra não-irradiada e irradiada com Raio-X por 1 hora.

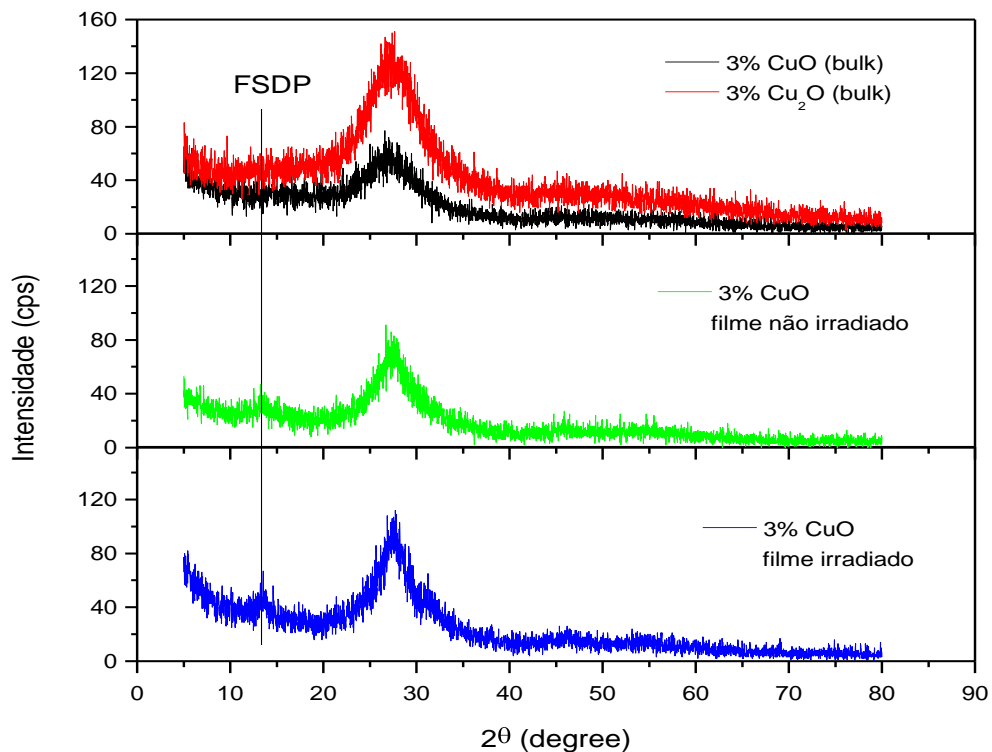


Figura 25 - Medidas de Difração de Raio-X no *bulk* e para filmes.

Entretanto, ainda com relação à Figura 25, pode ser observada uma diferença sutil entre a estrutura do filme e do volume (*bulk*) dos vidros através da presença do FSDP (*First Sharp Diffraction Peak*).<sup>32</sup> Esse pico aparece em torno de 13,5 graus, e são atribuídos a vazios estruturais intersticiais.<sup>16</sup>

Assim, como é esperado, o volume do vidro fosfato (*bulk*) se apresenta completamente amorfo, enquanto que o FSDP só aparece para os filmes. Ou seja, ocorre uma mudança de estrutura amorfa quando passamos de *bulk* para filmes. Esse comportamento pode estar associado ao efeito do tratamento térmico no



momento da evaporação do material para a fabricação do filme, como observado para filmes de  $\text{Sb}_2\text{S}_3$ <sup>22</sup>.

Comparando-se as intensidades do FSDP para os espectros dos filmes na Figura 25, observa-se um aumento após a irradiação com Raio-X. Isso sugere um aumento no volume intersticial ao redor de grupos  $\text{PO}_3$  nos filmes, como um efeito resultante da incidência de radiação X.

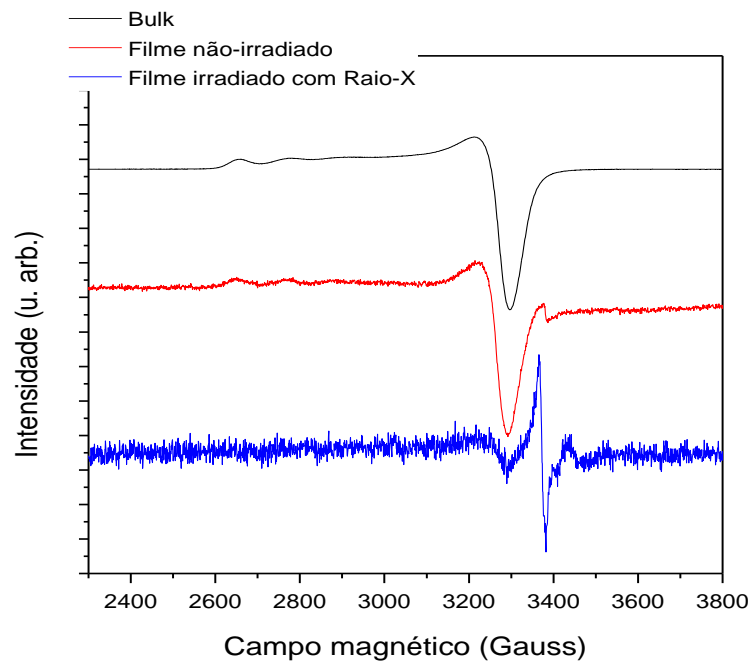
O oposto tem sido observado para filmes irradiados com luz laser no UV<sup>16</sup>, onde foi verificada a fotocontração, contrário a fotoexpansão, em filmes não dopados com CuO. Portanto, podemos supor que a irradiação dos Raio-X promove o aumento do volume intersticial com a criação de vazios intersticiais com prováveis quebras de ligações, levando a consequente fotoexpansão da região irradiada. Essa suposição nos fornece algumas informações importantes para propormos futuramente um possível modelo do efeito de fotoexpansão.

### 3.1.3. Ressonância paramagnética eletrônica (EPR)

A caracterização por Ressonância Paramagnética Eletrônica (EPR) foi utilizada para determinar a simetria do sítio onde o cobre  $\text{Cu}^{2+}$  está localizado e investigar o efeito de fotoexpansão após a ação do Raio X.

A Figura 26 mostra os espectros de EPR cw medidas para *bulk*, filme (não-irradiado) e para o filme irradiado dopados com 3% de CuO.

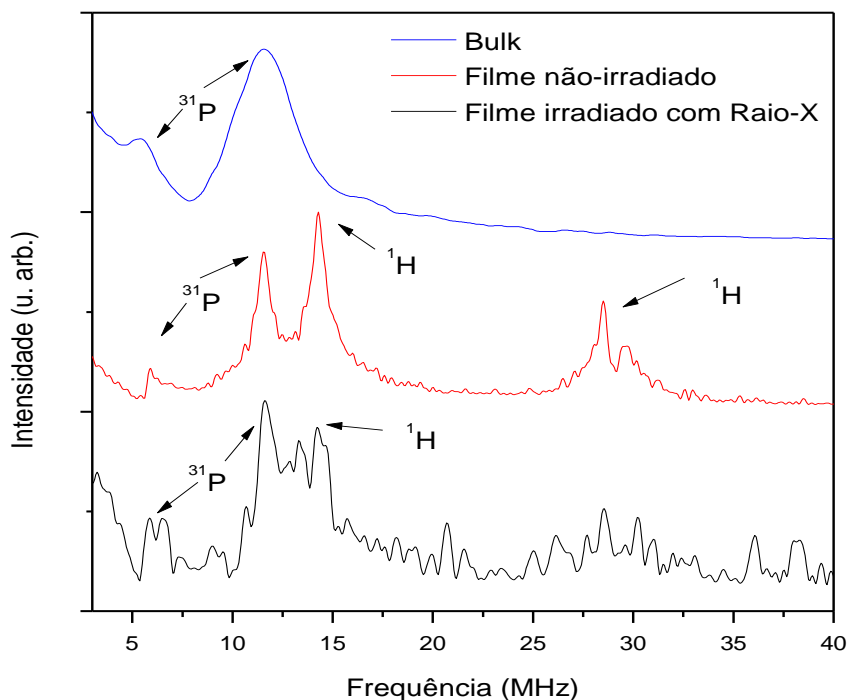
O espectro para o bulk é típico para esses vidros.<sup>24</sup> Pode-se destacar a estrutura hiperfina do  $\text{Cu}^{2+}$  na região  $g_{\parallel}$  (2500 a 2900 Gauss) para  $m_l = -3/2, -1/2, 1/2$  e  $3/2$ . Para a região  $g_{\perp}$  (3100 a 3500 Gauss), notamos a ausência de linhas hiperfinas devido aos pequenos valores obtidos por simulação para a interação hiperfina. Na ref. [24], chegou-se a conclusão de que o  $\text{Cu}^{2+}$  está substituindo o  $\text{Sb}^{3+}$ , que também se situa em sítio octaédrico na estrutura do vidro, como ilustrado pela Figura 13.



**Figura 26 - Medidas EPR cw para filmes dopados com 3%CuO**

Uma diferença notável na Figura 26 é em relação aos espectros para os filmes não-irradiado e irradiado por Raio-X (linhas vermelha e azul, respectivamente). O sinal do  $\text{Cu}^{2+}$  (~3250 Gauss) é reduzido significativamente após a irradiação. Isso sugere uma possível conversão de  $\text{Cu}^{2+}$  em outra espécie que, não sendo paramagnético, não aparece no espectro de EPR.

Outro resultado interessante é o surgimento de um radical relacionado a um sinal em ~3350 Gauss. Esse radical não foi identificado, mas está presente somente nos espectros dos filmes, não sendo notado no espectro do *bulk*. Contudo, podemos notar que este radical está presente antes e após a irradiação, nos levando a conclusão que sua origem não é oriunda da irradiação por Raio-X. Em estudos anteriores<sup>16</sup> tal radical não foi observado para filmes com mesma composição o que nos leva a necessidade de repetição destas medidas para tentar observar em que condições ocorrem aparecimento deste radical.



**Figura 27 - Medidas de EPR pulsado. Espectro de ESEEM dois pulsos**

Na figura 27 foram observadas duas linhas no espectro de ESEEM, para o bulk e para os filmes, uma em 5,85 MHz e outra com o dobro da frequência em 11,53 MHz. Esses picos já vistos anteriormente<sup>24</sup> correspondem ao  $^{31}\text{P}$  no campo de 5,748 MHz.

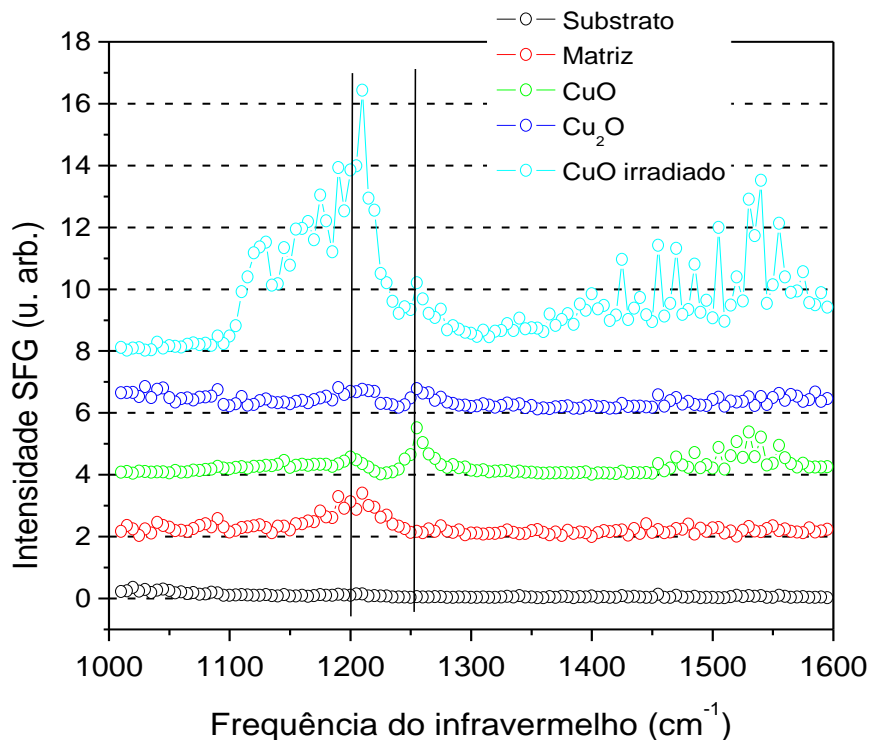
Também aparecem três linhas, nos filmes, referentes ao núcleo de  $^1\text{H}$ , em 14,22 MHz, 28,62MHz e 29,54MHz, com as duas últimas somente no filme não irradiado, devido a baixa intensidade do sinal para o filme irradiado com Raio-X.

Segundo a ref. [24] o aparecimento das linhas que correspondem ao núcleo de  $^1\text{H}$  é devido à presença de  $\text{OH}^\cdot$  absorvidos após a preparação dos filmes. Nestes espectros não foi observados nenhum sinal que pudesse ser atribuído ao radical que se apresenta nas medidas CW para os filmes irradiados e não irradiados.

### 3.1.4. Espectroscopia óptica não-linear

A mudança da estrutura para grupos fosfatos foi estudada também por espectroscopia SFG a fim de verificar o ordenamento desses grupos antes e após a irradiação com Raio-X.

A espectroscopia SFG é sensível à orientação dos grupos e à simetria molecular. Assim, para termos sinal SFG, é necessário termos meios não-centrossimétricos e ainda ordenamento dos grupos ressonantes.



**Figura 28 - Medida SFG mostrando o aparecimento do ordenamento dos grupos fosfato da matriz amorfa devido à fotoexpansão pela ação do Raio-X.**

A Figura 28 mostra os espectros SFG para alguns dos sistemas estudados. Uma medida do substrato é apresentada para comparação. Para um substrato com um filme composto apenas da matriz 20% $[\text{Sb}(\text{PO}_3)_3]_n$ -80% $\text{Sb}_2\text{O}_3$ , é possível observar uma banda centrada em  $1200 \text{ cm}^{-1}$ , que está associada a vibrações de estiramento do grupo  $-\text{PO}_3$  ligado.<sup>43,44</sup>

Para os espectros seguintes, de filmes dopados com CuO (verde) e Cu<sub>2</sub>O (azul), nota-se uma diminuição no pico em 1200 cm<sup>-1</sup> e o surgimento de um outro pico em frequência mais alta, em torno de 1250 cm<sup>-1</sup>. Como esse pico somente está presente nos filmes dopados com Cu, podemos atribuir o pico a 1200 cm<sup>-1</sup> ao grupo fosfato ligado a átomos Sb (matriz pura), enquanto o segundo pico pode estar associado ao grupo fosfato ligado a átomos Cu. O efeito parece ser mais significativo para o filme dopado com CuO em comparação com o dopado com Cu<sub>2</sub>O.

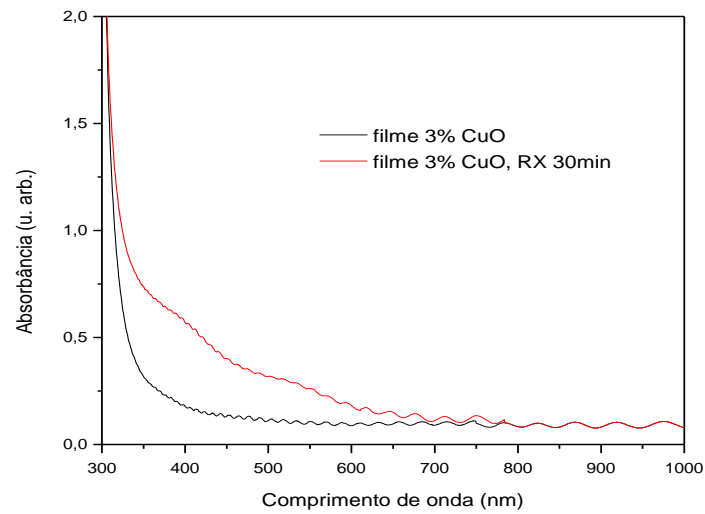
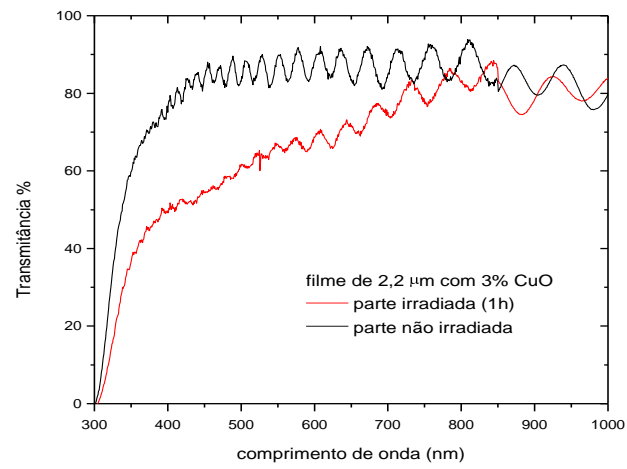
A Figura 28 também mostra o espectro SFG para um filme dopado com CuO irradiado por 30 min. Como podemos notar o sinal atribuído ao grupo fosfato é bem maior do que nos outros espectros, enquanto que o pico a 1250 cm<sup>-1</sup> variou menos. Como o sinal SFG depende do ordenamento molecular, esse aumento no sinal é devido a um novo rearranjo dos grupos fosfatos no filme. Como ocorre expansão na região irradiada com Raio-X, e notamos por SFG um aumento do ordenamento de grupos fosfatos, podemos sugerir que a expansão seja devido a um “afloramento” desses grupos para fora do volume do filme.

## 3.2. Caracterização óptica

### 3.2.1. Medidas ópticas de absorção e transmissão

A Figura 29 mostra as medidas para amostras com filmes dopados com 3% de CuO, não-irradiadas e também irradiadas por 30 minutos com Raio-X, com essa dopagem, houve somente uma pequena alteração do *bandgap*, também para energias menores, cerca de  $\Delta E_{3\%CuO} = 1,2$  meV, de 310,65 nm (3,9938 eV) antes de irradiar para 310,74 nm (3,9926 eV) após a irradiação, permanecendo praticamente inalterado no valor de ~3,99 eV.

Aqui, usou-se o formalismo segundo Urbach, plotando-se  $\sqrt{\alpha h\nu}$  vs.  $h\nu$ , para materiais amorfos.<sup>22, 23</sup>



**Figura 29 - Medidas de transmitância e absorbância para filmes 3%CuO irradiados com Raio-X por 30min.**

## 4. Conclusões

Com base nos resultados obtidos, podemos concluir que quando filmes do tipo  $(\text{Sb}(\text{PO}_3)_3)_n\text{-Sb}_2\text{O}_3$ , dopados com  $\text{CuO}$ , são irradiados com Raio-X sofrem mudanças fotoestruturais. A observação visual indica o fotoescurecimento dos filmes.

As medidas de Perfilometria confirmaram a fotoexpansão, que é dependente da espessura inicial do filme e também do tempo de exposição à radiação.

Medidas de DRX apontaram um aumento no volume intersticial no filme irradiado com Raio-X em contraste com medidas feitas nos mesmos filmes quando irradiados com laser UV, onde foi notado uma diminuição destes vazios devido a fotopolimerização pela conexão das cadeias de fosfatos.

Modificações na estrutura também foram observadas por EPR. Para filmes irradiados, ocorre a redução na quantidade de íons  $\text{Cu}^{2+}$  e o aparecimento de um radical que não foi possível identificar. Entretanto, suspeita-se da conversão de  $\text{Cu}^{2+}$  em outra espécie de Cobre. Esse resultado precisa ser melhor investigado a fim de confirmar a identificação do radical formado.

A Espectroscopia SFG indicou uma alteração (aumento) no ordenamento dos grupos fosfatos reforçando a atividade óptica não-linear responsável pelo sinal SFG. Essa mudança no ordenamento pode ser interpretada como um afloramento desses grupos, o que em conjunto com as medidas de DRX, que apontam para o aumento de regiões intersticiais no filme irradiado, contribuem para a proposição de um modelo para o efeito de fotoexpansão.

## REFERÊNCIAS

---

<sup>1</sup>GUPTA, P. K. Non-crystalline solids: glasses and amorphous solids. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.195, n. 1-2, p. 158-164, 1996

<sup>2</sup>ZACHARIASEN, W. H. Atomic arrangements in glass. **Journal of the American Chemical Society**, v.54, n. 10, p. 3841-3851, 2002.

<sup>3</sup>BROW, R. K. Review: the structure of simple phosphate glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 263-264, p.1-28, 2000.

<sup>4</sup>NORBERT, J. K.; WOLDEMAR, A. W. Phosphates in ceramic ware: IV, phosphate glasses. **Journal of the American Ceramic Society**, v.24, n. 11, p. 372-378, 1941..

<sup>5</sup>VAN WAZER, J. R. **Phosphorus and its compounds**. New York: Interscience Publishers Inc, 1958. v. 1.

<sup>6</sup>WEBER, M. J. Science and technology of laser glass. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 123, n. 1-3, p. 208-222, 1990.

<sup>7</sup>VOGEL, J.; WANGE, P.; HARTMANN, P. Phosphate glasses and glass-ceramics for medical applications. **Glass Science and Technology**, v. 70, n. 7, p. 220-223, 1997

<sup>8</sup>MARTIN, S. W. Review of the structures of phosphate-glasses. *European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry*, v.28, n. 1, p. 163-205, 1991.

<sup>9</sup>ABE, Y. **Topics in Phosphorus Chemistry**. New York, Wiley, 1983. v. 11

<sup>10</sup>BROW, R. K.; KOVACIC, L.; LOEHMAN, R. E.; Novel Glass Sealing Technologies, Proceedings of the International Symposium on Manufacturing Practices and Technologies, **Ceramics Transactions**, Vol. 70, 177-87 (1996).

<sup>11</sup>HAGG, G. The vitreous state. **The Journal of Chemical Physics**, v. 3, n. 1, p.42-49, 1935.

<sup>12</sup>NALIN, M.; POULAIN; M.; POULAIN, M.; RIBEIRO, S. J. L.; MESSADEQ, Y. Antimony oxide based glasses. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 284, n. 1-3, p. 110-116, 2001.



---

<sup>13</sup>DATTA, A.; GIRI, A. K.; CHAKRAVORTY, D. ac conductivity of Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> glasses, **Physical Review B**, v.47, n. 24, p. 16242-16246, 1993.

<sup>14</sup>HASEGAWA, H.; SONE, M.; IMAOKA, M. X-Ray Diffraction study of structure of vitreous antimony oxide. **Physical Chemistry of Glasses**, v.19, n. 2, p.28-33, 1978

<sup>15</sup>ELLISON, A. J. G.; SEN, S. Role of Sb<sup>3+</sup> as a network-forming cation in oxide glasses. **Physical Review B**, v.67, n.5, p.052203, 2003.

<sup>16</sup>DE VICENTE, F. S. **Estudo da mudança estrutural fotoinduzida em filmes de vidros a Base de polifosfato de antimônio**. 2004. 181 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

<sup>17</sup>YIN, Z.; KASRAI, M.; BANCROFT, G. M.; TAN, K. H.; FENG, X. X-ray-absorption spectroscopic studies of sodium polyphosphate glasses, **Physical Review B**, v.51, n.2, p.742-746, 1995.

<sup>18</sup>BALDA, R.; LACHA, L. M.; MENDIORIZ, A.; SANZ, M.; FERNÁNDEZ, J.; ADAM, J. L.; ARRIANDIAGA, M. A. Upconversion processes in Nd<sup>3+</sup>-doped fluoroarsenate glasses, **Journal of Alloys and Compounds**, v.323-324, p.255-259, 2001.

<sup>19</sup>ANDRIESH, A. M. Properties of chalcogenide glasses for optical waveguides. **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.77-78, pt 2, p.1219-1228, 1985

<sup>20</sup>HILL, K. O.; FUJII, Y.; JOHNSON, D. C.; KAWASAKI, B. S. Photosensitivity in optical fiber waveguides: application to reflection filter fabrication. **Applied Physics Letters**, v.32, n. 10, p. 647-649, 1978.

<sup>21</sup>NALIM, M. **Vidros polianiônicos à base de Antimônio**. 2002. 140 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de Araraquara, UNESP, Araraquara, 2002.

<sup>22</sup>ARUN, P.; VEDESHWAR, A. G. Phase modification by instantaneous heat treatment of Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> films and their potential for photothermal optical recording. **Journal of Applied Physics**, v.79, n.8, p. 4029-4036, 1996.

<sup>23</sup>MÁRQUEZ, E.; GONZÁLEZ-LEAL, J. M.; JIMÉNEZ-GARAY, R.; VLCEK, M. Thermally- and photo-induced changes in the structure and optical properties of amorphous As<sub>40</sub>S<sub>30</sub>Se<sub>30</sub> films. **Thin Solid Films**, v.396, n.1-2, p.184-191, 2001

---

<sup>24</sup>LIMA, J. F. **Ressonância Paramagnética eletrônica pulsada em materiais vítreos e amorfos**. 2007. 143 f. Tese (Doutorado) - Instituto de Física de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

<sup>25</sup>MOINE, B.; PEDRINI, C.; DULOISY, E.; BOUTINAUD, P.; PARENT, C.; LE FLEM, G. Fluorescence Properties of Cu<sup>+</sup> ion in Borate and phosphate glasses. **Journal de Physique IV** v.01, .C7, p.C7-289-C7-292, 1991.

<sup>26</sup>BORSELLA, E.; VECCHIO, A. D.; GARCIA, M. A.; SADA, C.; GONELLA, F.; POLLONI, R.; QUARANTA, A.; VAN WILDEREN, L. J. G. W. Copper doping of silicate glasses by the ion-exchange technique: A photoluminescence spectroscopy study. **Journal of Applied Physics**, v.91, n.1, p. 90-98, 2002.

<sup>27</sup>BOUTINAUD, P.; GARCIA, D.; PARENT, C.; FAUCHER, M.; LE FLEM, G. Energy levels of Cu<sup>+</sup> in the oxide insulators CuLaO<sub>2</sub> and CuZr<sub>2</sub>(PO<sub>4</sub>)<sub>3</sub>. **Journal of Physics and Chemistry of Solids**, v. 56, n. 9, p. 1147-1154, 1995.

<sup>28</sup>ARUN, P.; VEDESHWAR, A. G. Effect of heat treatment on the optical properties of amorphous Sb<sub>2</sub>S<sub>3</sub> film: The possibility of optical storage, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v. 220, n. 1, p.63-68, 1997.

<sup>29</sup>POPESCU, M.; SAVA, F.; LŐRINCZI, A.; SKORDEVA, E.; KOCH, P. J.; BRADACZEK, H. Photo-induced softening and hardening in Ge-As-S amorphous films, **Journal of Non-Crystalline Solids**, v.227-230, pt 2, p.719-722, 1998.

<sup>30</sup>KEIJI, T.; YUHJI, K.; AKIRA, O. Physical properties and photoinduced changes of amorphous Ge-S films. **Thin Solid Films**, v. 117, n. 4, p. 251-260, 1984.

<sup>31</sup>KAWAGUCHI, T.; MARUNO, S. Photoinduced and Thermally-Induced Bleachings of Amorphous Ge-S Film, **Japanese Journal of Applied Physics**, v.27, p.2199-2204, 1988.

<sup>32</sup>ELLIOT, S. R. Medium-range structural order in covalent amorphous solids. **Nature**, v. 354, n. 6353, p. 445-452, 1991

<sup>33</sup>POTTER, B.; SIMMONS-POTTER. G. K. Photosensitive point defects in optical glasses: science and applications. **Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: beam Interactions with Materials and Atoms**, v.166-167, p.771-781, 2000.

<sup>34</sup>FRANCHY, R. Surface and bulk photochemistry of solids. **Reports on Progress in Physics**, v.61, n.6, p.691-753, 1998.

---

<sup>35</sup>MENDES, A. C. **Estudo da aplicação de filmes fotosensitivos de vidros óxidos e sulfeto de germânio**. 2008 139 f. Dissertação (Mestrado) Instituto de Física de São Carlos, USP, São Carlos, 2008.

<sup>36</sup>CULLITY, B. D. **Elements of X-Ray Diffraction**. Reading, Mass: Addison-Wesley 1978.

<sup>37</sup>BAKR, N. A.; ABDEL-HAMID, M. I. Optical and electrical conductivity investigations of Fe<sup>3+</sup> (acrylonitrile-butadiene-styrene) terpolymer complex systems. **Journal of Materials Research**, v. 10, n.10, p.2653-2658, 1995.

<sup>38</sup>TAUC, J. **Amorphous and liquid semiconductors**. London: Plenum, 1974

<sup>39</sup>DAVIS, E. A.; MOTT, N. F. Conduction in non-crystalline systems V. conductivity, optical absorption and photoconductivity in amorphous semiconductors. **Philosophical Magazine**, v. 22, n. 179, p. 903 - 922, 1970.

<sup>40</sup>SHEN, Y. R. Surfaces probed by nonlinear optics, **Surface Science**, v.299-300, p.551-562, 1994

<sup>41</sup>SHEN, Y. R. **Fundamentals of Nonlinear Optics** San Diego: Academic Press. 1988

<sup>42</sup>LAMBERT, A. G. DAVIS, P. B. NEIVANDT, D. J. Implementing the theory of sum frequency generation vibrational spectroscopy: a tutorial review. **Applied Spectroscopy Reviews**, v. 40, n. 2, p. 103-145, 2005.

<sup>43</sup>BELLAMY, L. J. **The infra-red spectra of complex molecules**. Londres: Methuen&Co LTD, 1966.

<sup>44</sup>NOBRE, T. M. SILVA, H. S. FURRIEL, R. P. M. LEONE, F. A. MIRANDA, P. B. ZANIQUELLI, M. E. D. Molecular view of the interaction between ι-carrageenan and a phospholipid film and its role in enzyme immobilization. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 113, n 21, p. 7491–7497, 2009.

# Livros Grátis

( <http://www.livrosgratis.com.br> )

Milhares de Livros para Download:

[Baixar livros de Administração](#)

[Baixar livros de Agronomia](#)

[Baixar livros de Arquitetura](#)

[Baixar livros de Artes](#)

[Baixar livros de Astronomia](#)

[Baixar livros de Biologia Geral](#)

[Baixar livros de Ciência da Computação](#)

[Baixar livros de Ciência da Informação](#)

[Baixar livros de Ciência Política](#)

[Baixar livros de Ciências da Saúde](#)

[Baixar livros de Comunicação](#)

[Baixar livros do Conselho Nacional de Educação - CNE](#)

[Baixar livros de Defesa civil](#)

[Baixar livros de Direito](#)

[Baixar livros de Direitos humanos](#)

[Baixar livros de Economia](#)

[Baixar livros de Economia Doméstica](#)

[Baixar livros de Educação](#)

[Baixar livros de Educação - Trânsito](#)

[Baixar livros de Educação Física](#)

[Baixar livros de Engenharia Aeroespacial](#)

[Baixar livros de Farmácia](#)

[Baixar livros de Filosofia](#)

[Baixar livros de Física](#)

[Baixar livros de Geociências](#)

[Baixar livros de Geografia](#)

[Baixar livros de História](#)

[Baixar livros de Línguas](#)

[Baixar livros de Literatura](#)  
[Baixar livros de Literatura de Cordel](#)  
[Baixar livros de Literatura Infantil](#)  
[Baixar livros de Matemática](#)  
[Baixar livros de Medicina](#)  
[Baixar livros de Medicina Veterinária](#)  
[Baixar livros de Meio Ambiente](#)  
[Baixar livros de Meteorologia](#)  
[Baixar Monografias e TCC](#)  
[Baixar livros Multidisciplinar](#)  
[Baixar livros de Música](#)  
[Baixar livros de Psicologia](#)  
[Baixar livros de Química](#)  
[Baixar livros de Saúde Coletiva](#)  
[Baixar livros de Serviço Social](#)  
[Baixar livros de Sociologia](#)  
[Baixar livros de Teologia](#)  
[Baixar livros de Trabalho](#)  
[Baixar livros de Turismo](#)